

09/744904  
PCT/JP00/03945  
16.06.00

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 04 JUL 2000  
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 4月21日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-126327

出 願 人  
Applicant(s):

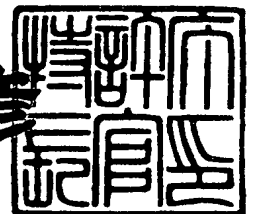
三井化学株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月26日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3039139

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0A648-010

【提出日】 平成12年 4月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 高 橋 守

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 笠 井 徹 志

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 松 川 直 人

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 津 留 和 孝

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 三 谷 誠

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内

【氏名】 藤 田 照 典

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 緒 續 士 郎

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 松 本 哲 博

【発明者】

【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内

【氏名】 筒 井 俊 之

【特許出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊 一 郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710873

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エチレン（共）重合体およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1000個当たり0.1個未満であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した $M_w/M_n$ （ $M_w$ ：重量平均分子量、 $M_n$ ：数平均分子量）が1.8以上4.5未満であることを特徴とするエチレン（共）重合体。

【請求項2】

135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.2～18dl/gの範囲にある請求項1に記載のエチレン（共）重合体。

【請求項3】

135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ （dl/g））と190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート（MFR（g/10分））とが

$$\text{MFR} < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$$

$$\text{MFR} \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$$

で示される関係を満たす請求項1または2に記載のエチレン（共）重合体。

【請求項4】

モノマー含量が1.5モル%以上のとき、昇温溶出分別試験において105℃以上で溶出する成分が5重量%以下であり、モノマー含量が1.5モル%未満のとき、昇温溶出分別試験において106℃以上で溶出する成分が8重量%以下である請求項1～3のいずれかに記載のエチレン（共）重合体。

【請求項5】

130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させたとき、該成分量が溶出前のエチレン（共）重合体の15重量%以下である請求項1～4のいずれかに記載のエチレン（共）重合体。

【請求項6】

23℃におけるデカン可溶分（W（重量％））と密度（ $d$ （ $\text{g}/\text{cm}^3$ ））とが、

$\text{MFR} \leq 10 \text{ g}/10\text{分}$  のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

$\text{MFR} > 10 \text{ g}/10\text{分}$  のとき、

$$W < 80 \times (\text{MFR} - 9)^{0.26} \times \exp(-100 (d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たす請求項1～5のいずれかに記載のエチレン（共）重合体

#### 【請求項7】

$\alpha$ -オレフィン含量（K（モル％））と、示差走査型熱量計で測定した吸熱曲線の最もピーク高さが高い融点（ $T_m$ （℃））との関係が

$$K = 0.1 \sim 1.5 \text{ mol \% のとき} : T_m \leq 135.0 - 10.0 K$$

$$K = 1.5 \sim 5.5 \text{ mol \% のとき} : T_m \leq 121.9 - 1.3 K$$

$$K = 5.5 \sim 20 \text{ mol \% のとき} : T_m \leq 139.7 - 4.5 K$$

を満たす請求項1～6のいずれかに記載のエチレン（共）重合体。

#### 【請求項8】

$^{13}\text{C}$ -NMRで測定したヘキシル以上の長さの分岐が炭素原子1000個当たり0.1個未満である請求項1～7のいずれかに記載のエチレン（共）重合体。

#### 【請求項9】

$\alpha$ -オレフィンが1-ブテンである請求項1～8のいずれかに記載のエチレン（共）重合体。

#### 【請求項10】

$\alpha$ -オレフィンが1-ヘキセンである請求項1～8のいずれかに記載のエチレン（共）重合体。

#### 【請求項11】

(a) 下記一般式（I）で表される遷移金属化合物と、

必要に応じて

(b) (b-1)有機金属化合物、

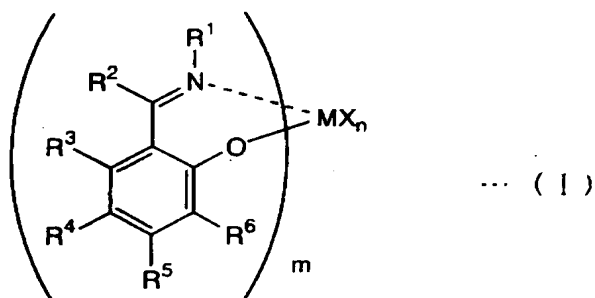
(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(b-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも1種の化合物と

からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって得られる請求項1～10のいずれかに記載のエチレン（共）重合体；

【化1】



（式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、

mは、1または2を示し、

$R^1$  は、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基であって総炭素原子数5以上の基、または、芳香族炭化水素基もしくは脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい脂環族炭化水素基であって総炭素原子数7以上の基を示し、

$R^2 \sim R^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

$R^6$  は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、

mが2の場合には、いずれか1つの配位子に属する $R^2 \sim R^6$  で示される基のうちの少なくとも1個の基と、他の配位子に属する $R^2 \sim R^6$  で示される基のうちの少なくとも1個の基とが連結されていてもよく、

またmが2の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒

素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、 $n$ が2以上の場合は、 $X$ で示される複数の基は互いに同一でも異なっているてもよく、また $X$ で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。）。

【請求項 1 2】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A）と、未変性の他の重合体（B）とからなることを特徴とするエチレン（共）重合体組成物（C-1）。

【請求項 1 3】

上記他の重合体（B）が、請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A）以外のエチレン（共）重合体（B-1）である請求項 1 2 に記載のエチレン（共）重合体組成物（C-1）。

【請求項 1 4】

請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A）からなることを特徴とする成形体。

【請求項 1 5】

請求項 1 2 または 1 3 に記載のエチレン（共）重合体組成物（C-1）からなることを特徴とする成形体。

【請求項 1 6】

請求項 1 ないし 1 1 のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A）に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴とするグラフト変性エチレン重合体（A-1）。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載のグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）と、未変性の他の重合体（D）とからなることを特徴とするグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）。

【請求項 1 8】

上記他の重合体（D）がエチレン（共）重合体（D-1）である請求項 1 7 に記



載のエチレン（共）重合体組成物（C-2）。

【請求項 1 9】

請求項 1 ないし 1 1 のいずれかに記載のエチレン（共）重合体（A）と、グラフト変性エチレン（共）重合体（E）とからなることを特徴とするエチレン（共）重合体組成物（C-3）。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形性、機械的特性に優れたエチレン（共）重合体およびその用途に関する。

【0 0 0 2】

【発明の技術的背景】

特許第 8 2 1 0 3 7 号公報などに記載されたチーグラ触媒を用いたエチレン（共）重合体は、重合中にメチル分岐が生成するために、分子鎖中にメチル分岐が存在していた。メチル分岐は結晶中に取り込まれて結晶を弱くする。そのことが、機械的強度を低下させていた。また、エチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の場合は、 $\alpha$ -オレフィンをほとんど含まないために硬くて脆い成分や、 $\alpha$ -オレフィンが過剰に共重合しているためにべたつきの原因となったり、柔らかくて弱い成分が生成していた。

【0 0 0 3】

特開平 9 - 1 8 3 8 1 6 号公報などに記載されたメタロセン触媒を用いて重合したエチレン（共）重合体は、重合中にメチル分岐が生成するために、分子鎖中にメチル分岐が存在していた。メチル分岐は結晶中に取り込まれて結晶を弱くする。そのことが、機械的強度を低下させていた。また、分子量が極めて大きいエチレン（共）重合体はほとんど見られない。

【0 0 0 4】

クロム触媒を用いて重合したエチレン（共）重合体は、長鎖分岐を含有するために分子の拵がりが小さいく、そのために機械強度が劣っていた。また、重合中にメチル分岐が生成するために、分子鎖中にメチル分岐が存在していた。メチル

分岐は結晶中に取り込まれて結晶を弱くする。そのことが、機械的強度を低下させていた。また、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の場合は、 $\alpha$ -オレフィンをほとんど含まないために硬くて脆い成分や、 $\alpha$ -オレフィンが過剰に共重合しているためにべたつきの原因となったり、柔らかくて弱い成分が生成していた。

## 【 0 0 0 5 】

WO 9 3 / 0 8 2 2 1 号公報などに記載された拘束幾何触媒 (CGC) を用いて重合したエチレン (共) 重合体は、重合中にメチル分岐が生成するために、分子鎖中にメチル分岐が存在していた。メチル分岐は結晶中に取り込まれて結晶を弱くする。そのことが、機械的強度を低下させていた。また、長鎖分岐を含有するために分子の拡がりが小さいく、そのために機械強度が劣っていた。

## 【 0 0 0 6 】

高圧ラジカル法により重合されたエチレン (共) 重合体は、重合中にメチル分岐や長鎖分岐が生成するため、分子鎖中にメチル分岐や長鎖分岐が存在していた。メチル分岐は結晶中に取り込まれて結晶を弱くする。そのことが、機械的強度を低下させていた。また、長鎖分岐を含有するために分子の拡がりが小さいく、そのために機械強度が劣っていた。

## 【 0 0 0 7 】

特開平 6 - 2 3 3 7 2 3 号公報などに記載された T a、N b 錯体含有触媒を用いて低温重合したエチレン (共) 重合体は、分子量分布の指標である GPC により測定した重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 Mw / Mn が小さいため、成形性が劣っていた。

## 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、このような従来技術に鑑みて成形性に優れ、かつ特に機械的強度に優れる成形体を得られるようなエチレン (共) 重合体について研究したところ、メチル分岐をほとんど含有せず、特定の分子量分布を有するエチレン (共) 重合体は、成形性に優れ、かつこのエチレン (共) 重合体からなる成形体は、特に機械的特性に優れることを見出して本発明を完成するに至った。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明の目的】

本発明は、成形性に優れ、機械特性に優れた成形体が得られるエチレン（共）重合体およびその用途を提供することを目的としている。

## 【0010】

## 【発明の概要】

本発明に係るエチレン（共）重合体は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1000個当たり0.1個未満であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した $M_w/M_n$ （ $M_w$ ：重量平均分子量、 $M_n$ ：数平均分子量）が1.8以上4.5未満であることを特徴としている。

## 【0011】

本発明に係るエチレン（共）重合体は、上記要件に加えて下記（i）～（vii）の要件のうち、少なくとも1つの要件を満たすことが好ましい。

（i）135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.2～18dl/gの範囲にある。

（ii）135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ （dl/g））と190℃、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート（MFR（g/10分））とが

$$\text{MFR} < 1 \text{ のとき} : [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$$

$$\text{MFR} \geq 1 \text{ のとき} : [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

（iii）モノマー含量が1.5モル%以上のとき、昇温溶出分別試験において105℃以上で溶出する成分が5重量%以下であり、モノマー含量が1.5モル%未満のとき、昇温溶出分別試験において106℃以上で溶出する成分が8重量%以下である。

（iv）130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させたとき、該成分量が溶出前のエチレン（共）重合体の15重量%以下である。

（v）23℃におけるデカン可溶分（W（重量%））と密度（d（g/cm<sup>3</sup>））

) とが、

$MFR \leq 10 \text{ g}/10\text{分}$  のとき、

$$W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

$MFR > 10 \text{ g}/10\text{分}$  のとき、

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たす。

(vi)  $\alpha$ -オレフィン含量 (K (モル%)) と、示差走査型熱量計で測定した吸熱曲線の最もピーク高さが高い融点 ( $T_m$  (°C)) との関係が

$$K = 0.1 \sim 1.5 \text{ mol\% のとき} : T_m \leq 135.0 - 10.0 \text{ K}$$

$$K = 1.5 \sim 5.5 \text{ mol\% のとき} : T_m \leq 121.9 - 1.3 \text{ K}$$

$$K = 5.5 \sim 20 \text{ mol\% のとき} : T_m \leq 139.7 - 4.5 \text{ K}$$

を満たす請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のエチレン (共) 重合体。

(vii)  $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したヘキシル以上の長さの分岐が炭素原子 1000 個当たり 0.1 個未満である。

【0012】

本発明では、 $\alpha$ -オレフィンが 1-ブテンまたは 1-ヘキセンであることが好ましい。

本発明に係るエチレン (共) 重合体は、例えば

(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、

必要に応じて

(B) (B-1) 有機金属化合物、

(B-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

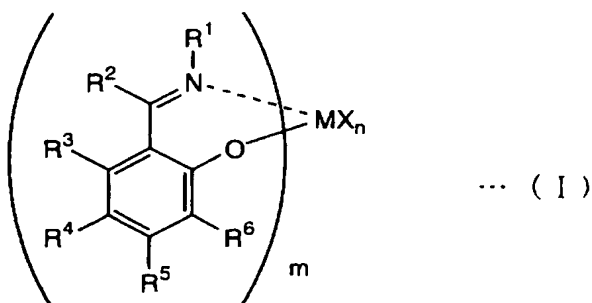
(B-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

からなるオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数 4 ～ 20 の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって得られる；

【0013】

## 【化 2】



## 【0 0 1 4】

(式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、

mは、1または2を示し、

$R^1$  は、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基であって総炭素原子数5以上の基、または、芳香族炭化水素基もしくは脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい脂環族炭化水素基であって総炭素原子数7以上の基を示し、

$R^2 \sim R^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、

$R^6$  は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、

mが2の場合には、いずれか1つの配位子に属する $R^2 \sim R^6$ で示される基のうちの少なくとも1個の基と、他の配位子に属する $R^2 \sim R^6$ で示される基のうちの少なくとも1個の基とが連結されていてもよく、

またmが2の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよく、

nは、Mの価数を満たす数であり、

Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なってもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。)

## 【 0 0 1 5 】

本発明に係るエチレン（共）重合体組成物（C-1）は、上記エチレン（共）重合体（A）と、未変性の他の重合体（B）、例えば上記エチレン（共）重合体（A）以外エチレン（共）重合体（B-1）とからなることを特徴としている。

## 【 0 0 1 6 】

本発明に係る成形体は、上記エチレン（共）重合体（A）または上記エチレン（共）重合体組成物（C-1）からなることを特徴としている。このような成形体としては、ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミネーション成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体などがある。

## 【 0 0 1 7 】

本発明に係るグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）は、上記エチレン（共）重合体（A）に、極性基含有モノマーがグラフト変性されてなることを特徴としている。

## 【 0 0 1 8 】

本発明に係るグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）は、上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）と、未変性の他の重合体（D）、例えばエチレン（共）重合体（D-1）とからなることを特徴としている。

## 【 0 0 1 9 】

本発明に係るエチレン（共）重合体組成物（C-3）は、エチレン（共）重合体（A）と、グラフト変性エチレン（共）重合体（E）とからなることを特徴としている。

## 【 0 0 2 0 】

## 【発明の具体的説明】

以下、本発明に係るエチレン（共）重合体およびその用途について具体的に説明する。

## 【 0 0 2 1 】

エチレン（共）重合体

本発明に係るエチレン（共）重合体は、エチレンの単独重合体またはエチレン

と炭素原子数 4 ～ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体である。

【 0 0 2 2 】

ここで炭素原子数が 4 ～ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数が 4 ～ 2 0 の直鎖状または分岐状の  $\alpha$ -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数が 4 ～ 2 0 の環状オレフィンが挙げられる。これらのなかでは1-ブテンまたは1-ヘキセンであることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

このエチレン（共）重合体は、エチレンから導かれる繰返し単位は、通常 5 0 ～ 1 0 0 重量%、好ましくは 5 5 ～ 1 0 0 重量%、より好ましくは 6 5 ～ 1 0 0 重量%、最も好ましくは 7 0 ～ 1 0 0 重量%の割合で存在し、 $\alpha$ -オレフィンから導かれる繰返し単位は 0 ～ 5 0 重量%、好ましくは 0 ～ 4 5 重量%、より好ましくは 0 ～ 3 5 重量%、特に好ましくは 0 ～ 3 0 重量%の割合で存在することが望ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明に係るエチレン（共）重合体は、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子 1 0 0 0 個当たり通常 0.1 個未満、好ましくは 0.08 個未満である。このような重合体は結晶構造が頑丈なため、機械的強度に優れる。

【 0 0 2 5 】

また本発明に係るエチレン（共）重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定した  $M_w/M_n$ （ $M_w$ ：重量平均分子量、 $M_n$ ：数平均分子量）が通常 1.8 以上 4.5 未満、好ましくは 2.0 以上 4.0 未満である。 $M_w/M_n$  が上記の範囲にある重合体は、成形性と機械的強度とのバランスに優れる。

【 0 0 2 6 】

本発明に係るエチレン（共）重合体は、上記要件に加えて、さらに下記要件（i）～（vii）のうち、少なくとも1つの要件を満たすことが好ましい。

（i）135℃、デカリン中で測定される極限粘度が0.2～18 dl/g、好ましくは0.5～15 dl/g、より好ましくは0.8～10 dl/g、更に好ましくは1.0～8 dl/g、最も好ましくは1.7～7.5 dl/gの範囲である。

#### 【0027】

極限粘度が上記のような範囲よりも小さい重合体は、結晶が弱くなるために強度が不十分となり、上記のような範囲よりも大きい重合体は剛性が十分に出ない、または成形しにくい場合がある。

#### 【0028】

（ii）135℃、デカリン中で測定した極限粘度（ $[\eta]$ （dl/g））と、190℃、2.16 kg荷重下で測定したメルトフローレート（MFR（g/10分））とが

$$\text{MFR} < 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.192}$$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times \text{MFR}^{-0.192}$$

で示される関係を満たし、

$$\text{MFR} \geq 1 \text{ のとき: } [\eta] > 1.85 \times \text{MFR}^{-0.213}$$

$$\text{好ましくは } [\eta] > 1.95 \times \text{MFR}^{-0.213}$$

で示される関係を満たす。

#### 【0029】

$[\eta]$  と MFR とが上記のような関係を満たす重合体は、例えば、成形体の機械的強度が優れるなどの特徴を有する。

（iii）モノマー含量が1.5モル%以上のとき、昇温溶出分別試験において105℃以上で溶出する成分が通常5重量%以下、好ましくは4%以下であり、モノマー含量が1.5モル%未満、好ましくは0.4モル%以上1.5モル%未満のとき、昇温溶出分別試験において106℃以上で溶出する成分が通常8重量%以下、好ましくは7重量%以下である。

#### 【0030】



上記のような要件を満たすエチレン共重合体は、エチレン単独重合体成分が少なく、機械的強度に優れる。

(iv) 130℃パラキシレンに溶解させた後、75℃まで冷却した際に溶解している成分を貧溶媒に析出させたとき、該成分量が溶出前のエチレン（共）重合体の15重量%以下、好ましくはモノマー含量が0.8～2.0モル%であるとき上記要件を満たす。

#### 【0031】

上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体は、モノマーが多い成分が少なく、機械的強度に優れる。

(v) 23℃におけるデカン可溶分（W（重量%））と密度（ $d$ （ $g/cm^3$ ））とが、

MFR $\leq$ 10 g/10分のとき：

$$W < 80 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

好ましくは

$$W < 60 \times \exp(-100 \times (d - 0.88)) + 0.1$$

MFR $>$ 10 g/10分のとき：

$$W < 80 \times (MFR - 9)^{0.26} \times \exp(-100(d - 0.88)) + 0.1$$

で示される関係を満たす。

#### 【0032】

上記のような要件を満たすエチレン（共）重合体は、機械的強度に優れ、べたつきが少ない。

(vi)  $\alpha$ -オレフィン含量K（モル%）と、示差走査型熱量計で測定した吸熱曲線の最もピーク高さが高い融点 $T_m$ （℃）との関係が

$$K = 0. \sim 1.5 \text{ mol \% のとき} : T_m \leq 135.0 - 10.0 K,$$

$$\text{好ましくは } T_m \leq 135.0 - 10.7 K$$

$$K = 1.5 \sim 5.5 \text{ mol \% のとき} : T_m \leq 121.9 - 1.3 K$$

$$\text{好ましくは } T_m \leq 120.5 - K$$

$$K = 5.5 \sim 20 \text{ mol \% のとき} : T_m \leq 139.7 - 4.5 K$$

$$\text{好ましくは } T_m \leq 145.3 - 5.5 K$$

を満たす。

#### 【0033】

上述の要件を満たす重合体は組成分布が狭く、機械的強度、ヒートシール性等に優れる。

(vii)  $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したヘキシル以上の長さのが炭素原子1000個当たり0.1個未満、好ましくは0.03個未満である。

#### 【0034】

長鎖分岐を有するとヘキシル以上の分岐として検出されるが、長鎖分岐があると機械的強度は低下する。従って、上記の要件を満たす重合体は機械的強度に優れる。

#### 【0035】

##### 物性の測定方法

本発明では、エチレン（共）重合体の物性は以下のようにして測定される。

##### （測定用試料の調製）

パウダー状のエチレン（共）重合体100重量部に対して、二次抗酸化剤としてのトリ（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）フォスフェートを0.05重量部、耐熱安定剤としての*n*-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロピネートを0.1重量%、塩酸吸収剤としてのステアリン酸カルシウムを0.05重量部配合する。しかる後に東洋精機社製ラボプラストミル（バッチ式溶融混練装置）を用い、設定温度180℃で溶融混練後、取り出し20℃設定の冷却プレスでシートとし、これを適当な大きさに切断するなどして測定用試料とした。

#### 【0036】

##### （メチル分岐数の測定）

$^{13}\text{C}$ -NMRによりポリエチレン分子鎖中における1,000カーボン当たりのメチル分岐数を測定した。測定は日本電子（株）社製Lambda 500型核磁気共鳴装置（ $^1\text{H}$ : 500MHz）を用いた。積算回数1万～3万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メチレンのピーク（29.97ppm）を用いた。直径10mmの市販のNMR測定石英ガラス管中に、試料250～4

00mgと和光純薬工業（株）社製特級 $\alpha$ -ジクロロベンゼン：ISOTEC社製ベンゼン-d<sub>6</sub>=5：1（体積比）の混合液3mlを入れ、120℃にて加熱、均一分散させることにより行った。NMRスペクトルにおける各吸収の帰属は、化学に領域増刊141号 NMR-総説と実験ガイド [I]、132ページ～133ページに準じて行った。1,000カーボン当たりのメチル分岐数は、5～45ppmの範囲に現れる吸収の積分総和に対する、メチル分岐由来のメチル基の吸収（19.9ppm）の積分強度比より算出した。

## 【0037】

（分子量分布（ $M_w/M_n$ 、 $M_n$ ：数平均分子量、 $M_w$ ：重量平均分子量））

ウォーターズ社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSK gel GMH6-HT及びTSK gel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には $\alpha$ -ジクロロベンゼン（和光純薬工業）および酸化防止剤としてBHT（武田薬品）0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量計算は、ユニバーサル校正して、PEとして換算して求めた値である。

## 【0038】

（メルトフローレート（MFR））

エチレン（共）重合体の造粒ペレットを使用して、ASTM D1238-89に従い190℃、2.16kg荷重の条件下に測定される。

## 【0039】

（極限粘度（ $[\eta]$ ））

デカリン溶媒を用いて、135℃で測定した値である。すなわち造粒ペレット約20mgをデカリン15mlに溶解し、135℃のオイルバス中で比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。このデカリン溶液にデカリン溶媒を5ml追加して希釈後、同様にして比粘度 $\eta_{sp}$ を測定する。この希釈操作をさらに2回繰り返し、濃度（C）を

0に外挿した時の $\eta_{sp}/C$ の値を極限粘度として求める。

【0040】

$$[\eta] = \lim (\eta_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

(昇温溶出分別試験 (TREF))

測定対象ポリマーをオルトジクロロベンゼンに完全に溶解し、0.5重量%溶液を調製する。調製したポリマー溶液を内径21.4mm、長さ150mmのステンレス製カラム（充填剤としてガラスビーズを使用）に注入してから、カラム温度を10℃/hの速度で140℃から-15℃まで徐冷する。その後、1ml/minの流速でオルトジクロロベンゼンをカラム内に送液しながら、カラム温度を-15℃から120℃まで15℃/hの速度で昇温する。この昇温過程で溶出するポリマー成分の赤外スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて連続的に測定する。得られるスペクトルを解析して、各温度での溶出ポリマーの濃度と炭素原子1000個当たりの分岐数\*(分岐度)を計算する。

【0041】

GPC測定に用いる温度分画成分は、オルトジクロロベンゼン溶液として取り出した後、再沈澱法によりメタノールから回収する。回収ポリマーはGPC測定項に記載した方法で測定する。ある温度範囲で溶出する成分の平均分岐度は、各温度での分岐度の重量平均として計算する。

【0042】

(ヘキシル分岐数の測定)

$^{13}\text{C}$ -NMRによりPE分子鎖中における1,000カーボン当たりのメチル分岐数を測定した。測定は日本電子(株)社製Lambda 500型核磁気共鳴装置( $^1\text{H}$ : 500MHz)を用いた。積算回数1万~3万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メチレンのピーク(29.97ppm)を用いた。直径10mmの市販のNMR測定石英ガラス管中に、PEサンプル250から400mgと和光純薬工業(株)社製特級o-ジクロロベンゼン: ISOTEC社製ベンゼン-d<sub>6</sub>=5:1(体積比)の混合液3mlを入れ、120℃にて加熱、均一分散させることにより行った。NMRスペクトルにおける各吸収の帰属は

、化学に領域増刊141号 NMR-総説と実験ガイド [I]、132ページ～133ページに準じて行った。1,000カーボン当たりのヘキシル（以上）分岐数は、32.2 ppmに現れるメチレン（C6+3）の積分強度より算出した。

## 【0043】

（デカン可溶分）

デカン可溶成分量は、該共重合体約3 gをn-デカン450 mlに加え、145℃で溶解させた後、23℃まで冷却し、濾過によりn-デカン不溶部を除き、濾液よりn-デカン可溶部を回収することによって測定した

（密度）

190℃における2.16 kg荷重でのMFR測定時に得られるストランドを120℃で1時間熱処理し、1時間かけて室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

## 【0044】

（融点（T<sub>m</sub>））

融点は、示差走査型熱量計（DSC）の吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度を融点とした。測定は、試料をアルミパンに詰め、10℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した後、20℃/分で-150℃まで降温し、次いで10℃/分で昇温する際の、すなわち2ndランの吸熱曲線より求めた

（パラキシレン溶出成分量）

2重管式セパラブルフラスコにパラキシレン（PX）を500 ml、試料を5 g（秤量）、BHTを試料に対して0.5重量%を投入し、130℃まで約2℃/分で昇温し、130℃で1時間保持した。なお、この間、攪拌を続けた。試料が完全に溶解したことを確認した後、約0.6℃/分で75℃まで降温し、75℃で1時間保持し、試料の一部の成分を析出させた。この間も攪拌を続けた。

## 【0045】

次に、セパラブルフラスコの下部のコックを開けて、試料の一部が溶解したパラキシレンを約7.5 ml/分の速度で3リットルのアセトンに滴下することで75℃パラキシレンに溶解していた成分を析出させた。析出した成分を含むアセトンを濾過後、析出した成分をアセトンで更に2回洗浄し、真空乾燥機で一昼夜

乾燥させた。また、別途 75℃パラキシレン中に析出した成分についても、回収、乾燥した。

#### 【0046】

各乾燥後の試料を秤量して、試料全体に対する、75℃パラキシレンに溶解していた成分の重量分率を求めた。

#### GPC-IRの測定

以下の条件で測定した。なお、分子量はポリエチレン換算で計算し、各分子量(M)におけるメチル量(Me)から  $(14 \times 2000) / M$  を引いた値を炭素原子1000個当たりのメチル分岐量とした。

#### 【0047】

装置	: Waters社製 ALC/GPC 150-C型
検出装置／検出器	: FT-IR (Nicolet, Magna560型) / MCT
分離カラム	: PLgel MIXED-A (7.5mm×30mm×2本)
移動相	: ODCB
流速	: 1.0ml/min
カラム温度	: 140℃
試料濃度	: 0.15wt%
注入量	: 1ml
FT-IRスキャン回数 : 20回	
FT-IR分解能	: 4cm <sup>-1</sup>

#### エチレン（共）重合体の製造方法

本発明に係るエチレン（共）重合体は、例えば下記のようなオレフィン重合用触媒の存在下に、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンとを共重合させることによって得ることができる。

#### 【0048】

なお、本明細書において「重合」という語は、単独重合だけでなく、共重合をも包含した意味で用いられることがある。

本発明に係るエチレン（共）重合体の製造に用いられるオレフィン重合用触媒は、

(a) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、  
必要に応じて

(b) (b-1)有機金属化合物、

(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および

(b-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物  
から選ばれる少なくとも 1 種の化合物と

からなる。

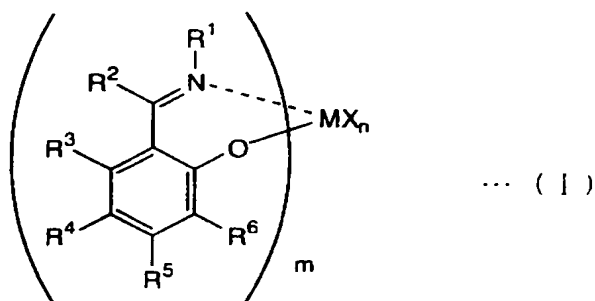
【0049】

(a) 遷移金属化合物

遷移金属化合物 (a) は、下記一般式 (I) で表される。

【0050】

【化3】



【0051】

式中、Mは周期表第4～5族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどであり、好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムであり、特に好ましくはジルコニウムである。

【0052】

なお、N……Mは一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していなくてもよい。

R<sup>1</sup>は芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基で置換されていてもよい脂肪族炭化水素基であって総炭素原子数5以上、好ましくは5～30の基、または、芳香族炭化水素基もしくは脂肪族炭化水素基で置換されていてもよい脂環族炭

化水素基であって総炭素原子数 7 以上、好ましくは 7 ～ 3 0 の基を示す。

【 0 0 5 3 】

脂肪族炭化水素基としては、例えば炭素原子数 1 ～ 3 0 のものが挙げられ、炭素原子数 4 ～ 3 0、好ましくは炭素原子数 5 ～ 3 0 のものが好ましい。

具体的にはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*tert*-アミル、1,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、イソアミル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、1,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、*n*-ヘプチル、1-エチルペンチル、1-メチルヘキシル、*n*-オクチル、1,5-ジメチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチル、*tert*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシルなどである。

【 0 0 5 4 】

なかでも*n*-ペンチル、*tert*-アミル、1,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、イソアミル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、1,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、*n*-ヘプチル、1-エチルペンチル、1-メチルヘキシル、*n*-オクチル、1,5-ジメチルヘキシル、2-エチルヘキシル、1-メチルヘプチル、*tert*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシルが好ましい。

【 0 0 5 5 】

この脂肪族炭化水素基は、芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基で置換されていてもよく、芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基で置換された脂肪族炭化水素基として具体的には、ベンジル、メチレンナフチル、メチレンフルオレニル、メチレンアントラニル、メチレンシクロプロピル、メチレンシクロブチル、メチレンシクロペンチル、メチレンシクロヘキシル、メチレン-2-メチルシクロヘキシル、メチレン-2,3-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,2-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,6-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、メチレンアダマンチル、メチレンシクロプロピルメチ



ル、メチレンシクロブチルメチル、メチレンシクロペンチルメチルなどの炭素原子数4～30のものが挙げられる。

【0056】

なかでもベンジル、メチレンナフチル、メチレンフルオレニル、メチレンアントラニル、メチレンシクロブチル、メチレンシクロペンチル、メチレンシクロヘキシル、メチレン-2-メチルシクロヘキシル、メチレン-2,3-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,2-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,6-ジメチルシクロヘキシル、メチレン-2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、メチレンアダマンチル、メチレンシクロプロピルメチル、メチレンシクロブチルメチル、メチレンシクロペンチルメチルなどの炭素原子数5～30のものが好ましい。

【0057】

脂環族炭化水素基としては、例えば炭素原子数3～30のものが挙げられ、炭素原子数7～30のものが好ましい。具体的にはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチル、ノルボルニルなどが挙げられる。

【0058】

この脂環族炭化水素基は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を置換基として有していてもよく、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基を置換基として有している脂環族炭化水素基として、具体的には2-メチルシクロヘキシル、2,3-ジメチルシクロヘキシル、2,2-ジメチルシクロヘキシル、2,6-ジメチルシクロヘキシル、2,2,6,6-テトラメチルシクロヘキシル、シクロプロピルメチル、シクロブチルメチル、シクロペンチルメチル、シクロプロピルフェニル、シクロブチルフェニル、シクロペンチルフェニル、シクロヘキシルフェニルなどの炭素原子数7～30のものが挙げられる。

【0059】

なお、 $R^1$ の定義において脂肪族炭化水素基というときは、芳香族炭化水素基または脂環族炭化水素基で置換されている場合であっても上記一般式(I)中の窒素と直接結合している炭素原子が脂肪族骨格部分であるものを言い、脂環族炭化水素基というときは、芳香族炭化水素基もしくは脂肪族炭化水素基で置換され

ている場合であっても上記一般式 (I) 中の窒素と直接結合している炭素原子が脂環族骨格部分であるものをいう。

#### 【0060】

$R^2 \sim R^5$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、炭化水素基、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基を示す。

炭化水素基として具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数が 1～30、好ましくは 1～20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニルなどの炭素原子数が 2～30、好ましくは 2～20 の直鎖状または分岐状のアルケニル基；エチニル、プロパルギルなど炭素原子数が 2～30、好ましくは 2～20 の直鎖状または分岐状のアルキニル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が 3～30、好ましくは 3～20 の環状飽和炭化水素基；シクロペンタジエニル、インデニル、フルオレニルなどの炭素原子数 5～30 の環状不飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニリル、ターフェニリル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数が 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基；トリル、*iso*-プロピルフェニル、*t*-ブチルフェニル、ジメチルフェニル、ジ-*t*-ブチルフェニルなどのアルキル置換アリール基などが挙げられる。

#### 【0061】

上記炭化水素基は、水素原子がハロゲンで置換されていてもよく、水素原子がハロゲンで置換された炭化水素基としては、例えばトリフルオロメチル、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニルなどの炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20 のハロゲン化炭化水素基が挙げられる。

#### 【0062】

また、上記炭化水素基は、他の炭化水素基で置換されていてもよく、他の炭化水素基で置換された炭化水素基としては、例えばベンジル、クミルなどのアリール基置換アルキル基などが挙げられる。

#### 【0063】

これらのなかでは、特にメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシルなどの炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20 の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル、ナフチル、ビフェニル、ターフェニル、フェナントリル、アントリルなどの炭素原子数 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基；これらのアリール基にハロゲン原子、炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20 のアルキル基、炭素原子数 1～30、好ましくは 1～20 のアルコキシ基、炭素原子数 6～30、好ましくは 6～20 のアリール基、炭素原子数 6～30、好ましくは 6～20 のアリーロキシ基などの置換基が 1～5 個置換した置換アリール基などが好ましい。

#### 【0064】

炭化水素置換シリル基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどの炭化水素置換シリル基などが挙げられる。これらの中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。

#### 【0065】

酸素含有基は、基中に酸素原子を 1～5 個含有する基である。酸素含有基としては、例えばヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基、アセトキシ基、カルボニル基、エステル基、エーテル基、アシル基、カルボキシル基、カルボナート基、ペルオキシ基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アリールアルコキシ基、アセトキシ基、カルボニル基などが好ましい。好ましい酸素含有基として具体的には、ヒドロキシ基；メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブ

トキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、2,6-ジメチルフェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基などが挙げられる。酸素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0066】

窒素含有基は、基中に窒素原子を1～5個含有する基であり。窒素含有基としては、例えばアミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ニトロソ基、シアノ基、イソシアノ基、シアン酸エステル基、アミジノ基、ジアゾ基、アミノ基がアンモニウム塩となった基などが挙げられ、アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基などが好ましい。好ましい窒素含有基として具体的には、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアミノ基；メチルイミノ、エチルイミノ、プロピルイミノ、ブチルイミノ、フェニルイミノなどイミノ基；アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルベンズアミドなどのアミド基；アセトイミド、ベンズイミドなどのイミド基；ニトロ基などが挙げられる。窒素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0067】

イオウ含有基は、基中にイオウ原子を1～5個含有する基である。イオウ含有基としては、例えばスルフォネート基、スルフィネート基、アルキルチオ基、アリールチオ基、メルカプト基、チオエステル基、ジチオエステル基、チオアシル基、チオエーテル基、チオシアン酸エステル基、イソチオシアン酸エステル基、スルホンエステル基、スルホンアミド基、チオカルボキシル基、ジチオカルボキシル基、スルホ基、スルホニル基、スルフィニル基、スルフェニル基などが挙げられ、スルフォネート基、スルフィネート基、アルキルチオ基、アリールチオ基などが好ましい。好ましいイオウ含有基として具体的には、メチルスルフォネー

ト、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；メチルチオ、エチルチオなどのアルキルチオ基；フェニルチオ、メチルフェニルチオ、ナフチルチオなどのアリアルチオ基などが挙げられる。イオウ含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は1～30、好ましくは1～20の範囲にあることが望ましい。

## 【0068】

$R^6$ は、炭化水素基または炭化水素置換シリル基を示し、具体的には上記 $R^2 \sim R^5$ として例示したものと同様のものが挙げられる。

次に上記置換基について、より具体的に説明する。

## 【0069】

$R^4$ としては、炭化水素置換シリル基、酸素含有基、窒素含有基またはイオウ含有基が好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヒドロキシ基などの酸素含有基；アミノ基、イミノ基、アミド基、イミド基、ニトロ基などの窒素含有基；アルキルチオ基、アリアルチオ基などのイオウ含有基がより好ましく、アルコキシ基、アリーロキシ基、アミノ基がさらに好ましい。特に好ましくはアルコキシ基である。

## 【0070】

また $R^6$ として好ましい炭化水素基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ネオペンチル、n-ヘキシルなどの炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、アダマンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基；フェニル、ベンジル、ナフチル、ビフェニル、トリフェニルなどの炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリアル基；および

、これらの基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基または炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基などの置換基がさらに置換した基などが好ましく挙げられる。

#### 【0071】

$R^6$ として好ましい炭化水素置換シリル基としては、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。特に好ましくは、トリメチルシリル、トリエチルフェニルシリル、ジフェニルメチルシリル、イソフェニルシリル、ジメチルフェニルシリル、ジメチル-*t*-ブチルシリル、ジメチル(ペンタフルオロフェニル)シリルなどが挙げられる。

#### 【0072】

本発明では、 $R^6$ としては特に、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、ネオペンチルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の分岐状アルキル基、およびこれらの基の水素原子を炭素原子数が6～30、好ましくは6～20のアリール基で置換した基(クミル基など)、アダマンチル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの炭素原子数が3～30、好ましくは3～20の環状飽和炭化水素基から選ばれる基であることが好ましく、あるいはフェニル、ナフチル、フルオレニル、アントラニル、フェナントリルなどの炭素原子数6～30、好ましくは6～20のアリール基、または炭化水素置換シリル基であることも好ましい。

#### 【0073】

$R^2 \sim R^6$ は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂肪環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。

#### 【0074】

$m$ は、1または2を示し、好ましくは2である。

$m$ が2の場合には、いずれか1つの配位子に属する $R^2 \sim R^6$ で示される基の

うちの少なくとも1個の基と、他の配位子に属する $R^2 \sim R^6$ で示される基のうちの少なくとも1個の基とが連結されていてもよく、

また $m$ が2の場合には、 $R^1$  同士、 $R^2$  同士、 $R^3$  同士、 $R^4$  同士、 $R^5$  同士、 $R^6$  同士は、互いに同一でも異なってもよく、

$n$ は $M$ の価数を満たす数であり、具体的には2～4の整数であり、好ましくは2である。

#### 【0075】

$X$ は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、ゲルマニウム含有基またはスズ含有基を示す。

#### 【0076】

炭化水素基、酸素含有基およびイオウ含有基としては、上記 $R^2 \sim R^5$ として例示したものと同様のものが挙げられる。なお酸素含有基およびイオウ含有基には、ヘテロ環式化合物残基は含まれない。

#### 【0077】

ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

窒素含有基として具体的には、アミノ基；メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノなどのアルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基などが挙げられる。

#### 【0078】

ホウ素含有基は、基中にホウ素原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。ホウ素含有基としては、例えばボランジイル基、ボラントリイル基、ジボラニル基、 $BR_4$ （ $R$ は水素、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子等を示す。）で表される基などが挙げられる。

#### 【0079】

アルミニウム含有基は、基中にアルミニウム原子を1～5個含有する基である。アルミニウム含有基として具体的には、炭素原子数が1～30、好ましくは1～20の炭化水素基が1または2個置換した基、 $AlR_4$ （Rは水素原子、アルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ハロゲン原子などを示す。）で表される基が挙げられる。

## 【0080】

リン含有基は、基中にリン原子を1～5個含有する基であり、後述するヘテロ環式化合物残基は含まれない。リン含有基としては、例えばホスホリル基、チオホスホリル基、ホスフィン基、ホスファイト基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基などが挙げられ、ホスフィン基、ホスファイト基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基などが好ましい。このましいリン含有基として具体的には、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリアルキルホスフィン基；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィンなどのトリアリールホスフィン基；メチルホスファイト、エチルホスファイト、フェニルホスファイトなどのホスファイト基（ホスフィド基）；ホスホン酸基；ホスフィン酸基などが挙げられる。

## 【0081】

ハロゲン含有基としては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素から選ばれる少なくとも1種を有する基が挙げられる。ハロゲン含有基として具体的には、 $PF_6$ 、 $BF_4$ などのフッ素含有基、 $ClO_4$ 、 $SbCl_6$ などの塩素含有基、 $IO_4$ などのヨウ素含有基が挙げられる。

## 【0082】

ヘテロ環式化合物残基は、ヘテロ原子を1個以上含有する環構造を基中に有する基であり、ヘテロ原子としては、酸素、窒素、イオウ、リン、ホウ素が挙げられる。環構造としては、3～18員環、好ましくは4～7員環、より好ましくは5～6員環のものが挙げられる。具体的には、ピロール、ピリジン、ピリミジン、キノリン、トリアジンなどの含窒素化合物の残基；フラン、ピランなどの含酸素化合物の残基；チオフェンなどの含硫黄化合物の残基など、およびこれらのヘテロ環式化合物残基に炭素原子数が1～30、好ましくは1～20のアルキル基



、炭素原子数が 1 ～ 3 0、好ましくは 1 ～ 2 0 のアルコキシ基などの置換基がさらに置換した基などが挙げられる。

#### 【 0 0 8 3 】

ケイ素含有基は、基中にケイ素原子を 1 ～ 5 個含有する基である。ケイ素含有基としては、例えばシリル基、シロキシ基、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シロキシ基、炭化水素置換シリルエーテル基、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが挙げられ、炭化水素置換シリル基、炭化水素置換シリルエーテル基、ケイ素置換アルキル基、ケイ素置換アリール基などが好ましい。好ましいケイ素含有基として具体的には、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、トリプロピルシリル、トリシクロヘキシルシリル、フェニルシリル、ジフェニルシリル、トリフェニルシリル、ジメチル-*tert*-ブチルシリル、ジメチルフェニルシリル、メチルジフェニルシリル、トリトリルシリル、トリナフチルシリル、ジメチル（ペンタフルオロフェニル）シリルなどの炭化水素置換シリル基；トリメチルシリルエーテルなどの炭化水素置換シリルエーテル基；トリメチルシリルメチルなどのケイ素置換アルキル基；トリメチルシリルフェニルなどのケイ素置換アリール基などが挙げられ、炭化水素置換シリル基が特に好ましい。炭化水素置換シリル基の中では、メチルシリル、ジメチルシリル、トリメチルシリル、エチルシリル、ジエチルシリル、トリエチルシリル、ジメチルフェニルシリル、トリフェニルシリルなどが好ましく、特にトリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジメチルフェニルシリルが好ましい。なおケイ素含有基が炭素原子を含む場合は、炭素原子数は 1 ～ 3 0、好ましくは 1 ～ 2 0 の範囲にあることが望ましい。

#### 【 0 0 8 4 】

ゲルマニウム含有基として具体的には、上記ケイ素含有基のケイ素をゲルマニウムに置換した基が挙げられる。

スズ含有基として具体的には、前記ケイ素含有基のケイ素をスズに置換した基が挙げられる。

#### 【 0 0 8 5 】

これらのうち X は、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素、酸素含有基、窒素含

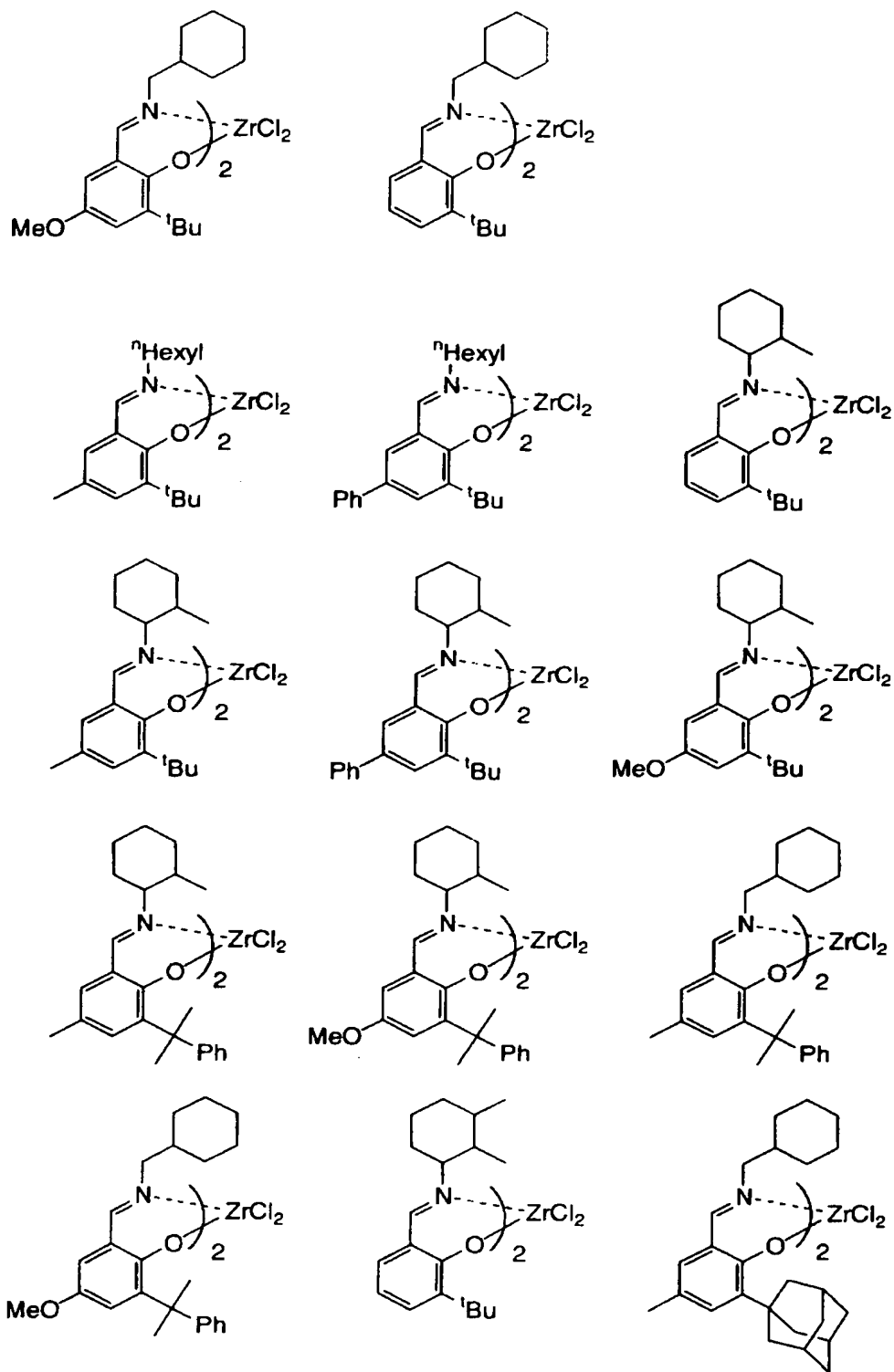
有基であることが好ましく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基であることがより好ましい。なお、 $n$  が 2 以上の場合には、 $X$  で示される複数の基は互いに同一であっても、異なってもよく、また  $X$  で示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。

【 0 0 8 6 】

以下に、上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体的な例を示すが、これらに限定されるものではない。

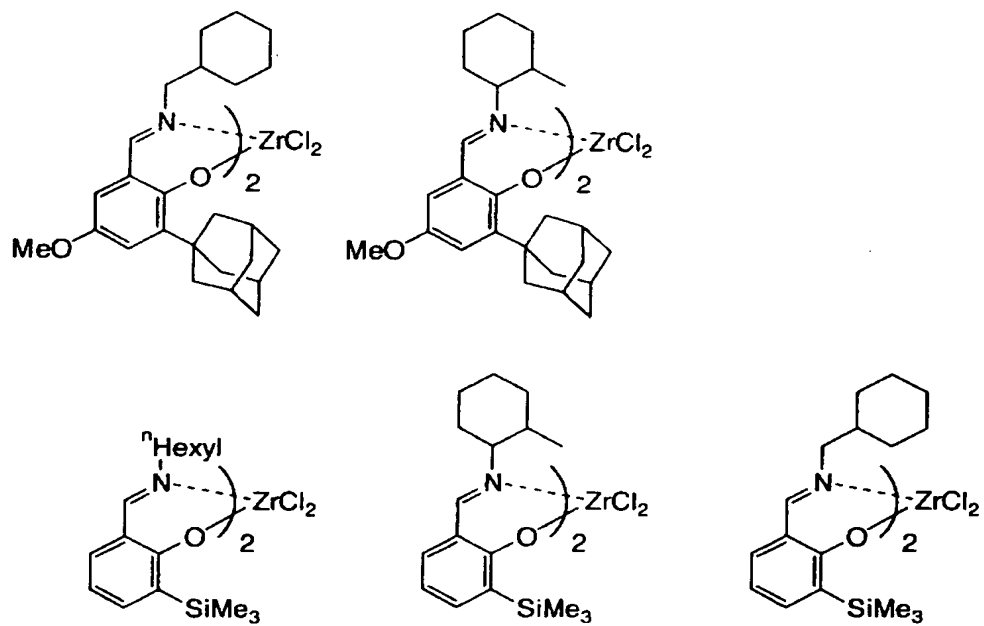
【 0 0 8 7 】

【化 4】

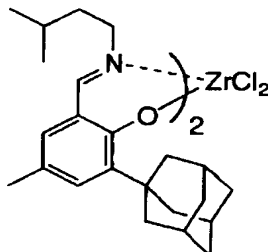
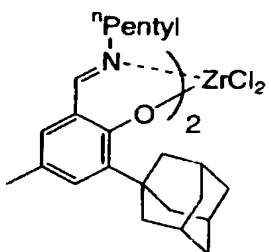
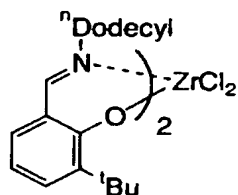
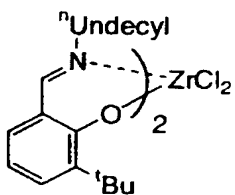
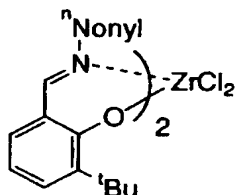
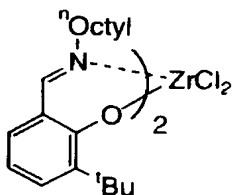
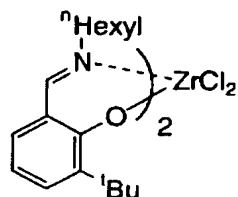
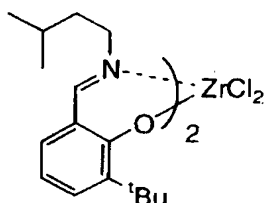


【0088】

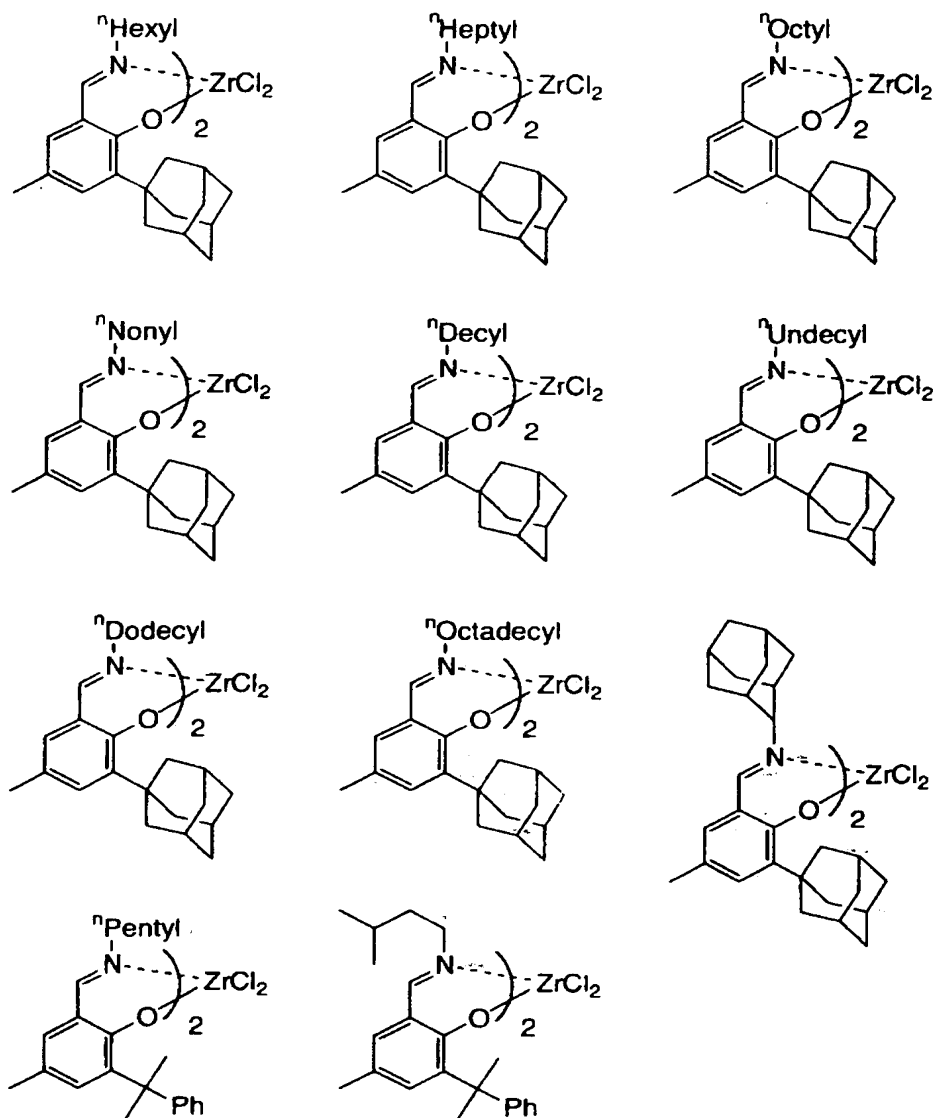
【化 5】



【 0 0 8 9 】

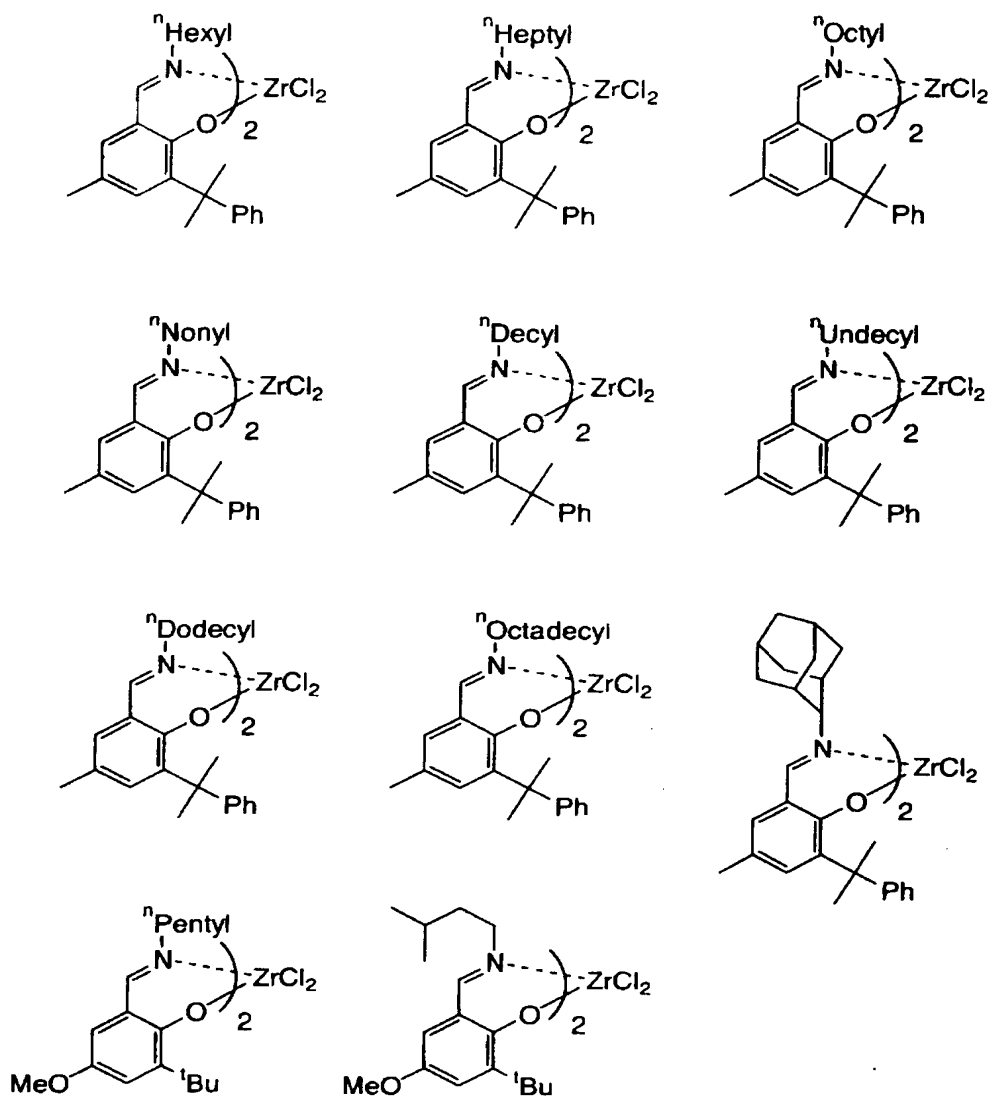


【化 7】



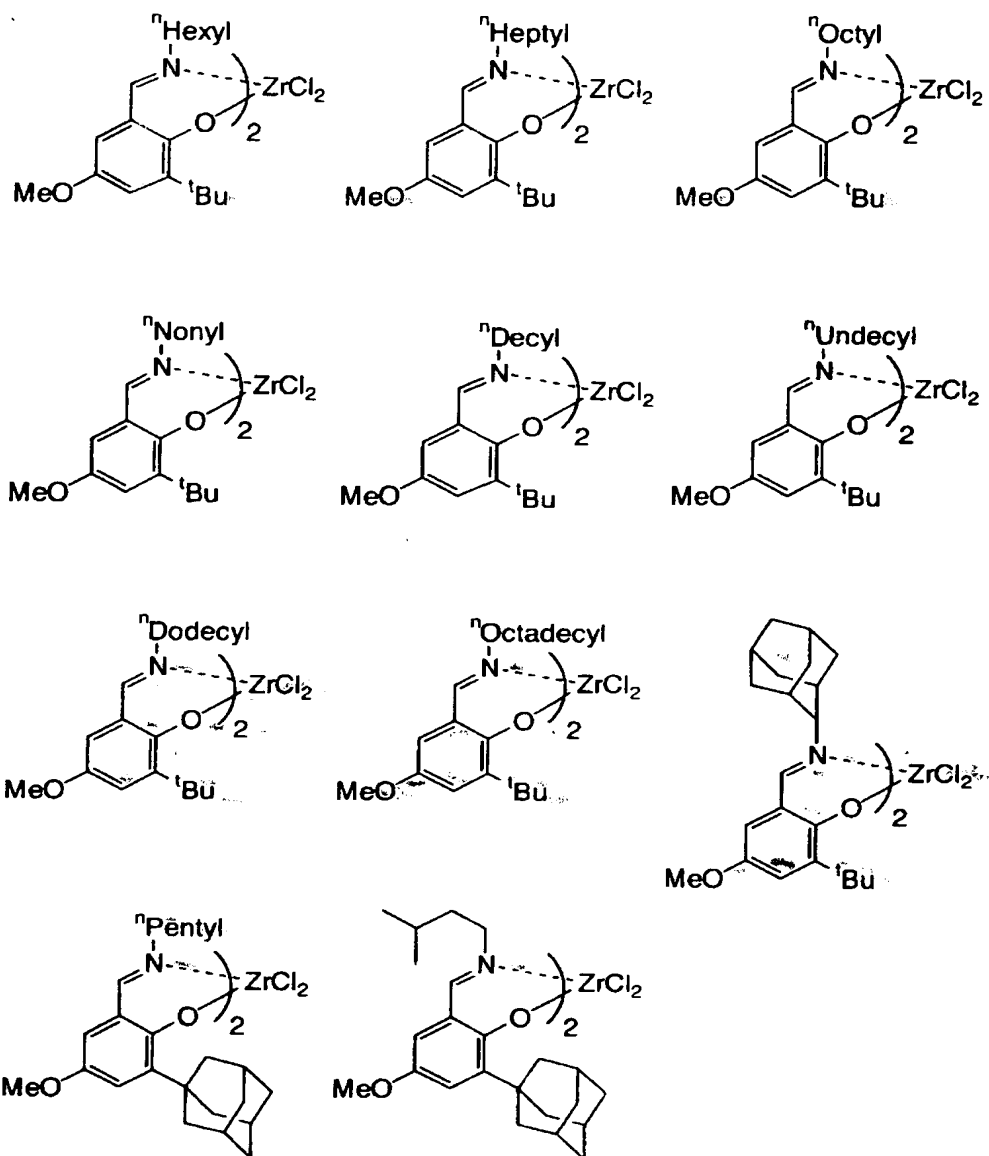
【0091】

【化 8】



【 0 0 9 2 】

【化 9】

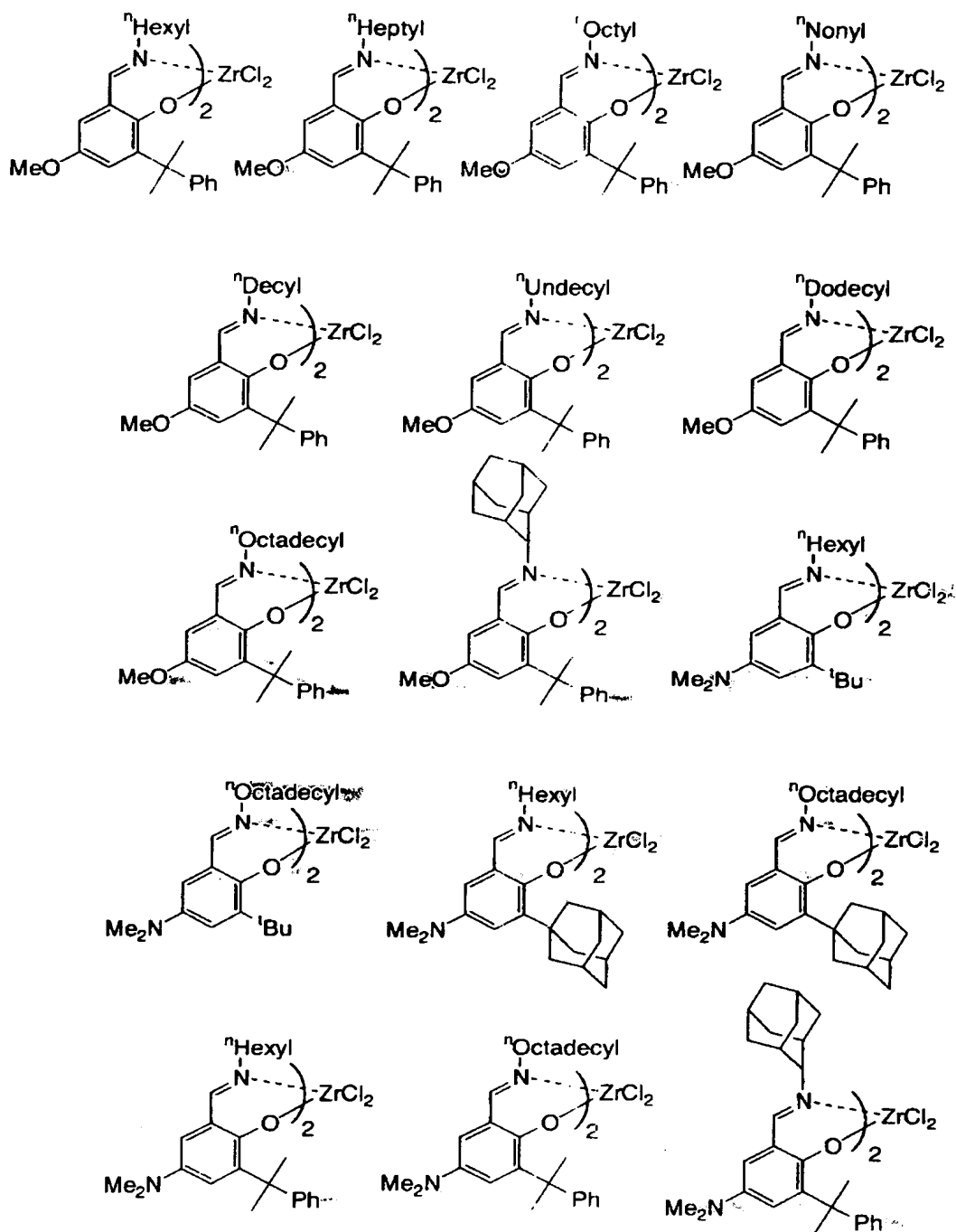


【 0 0 9 3 】



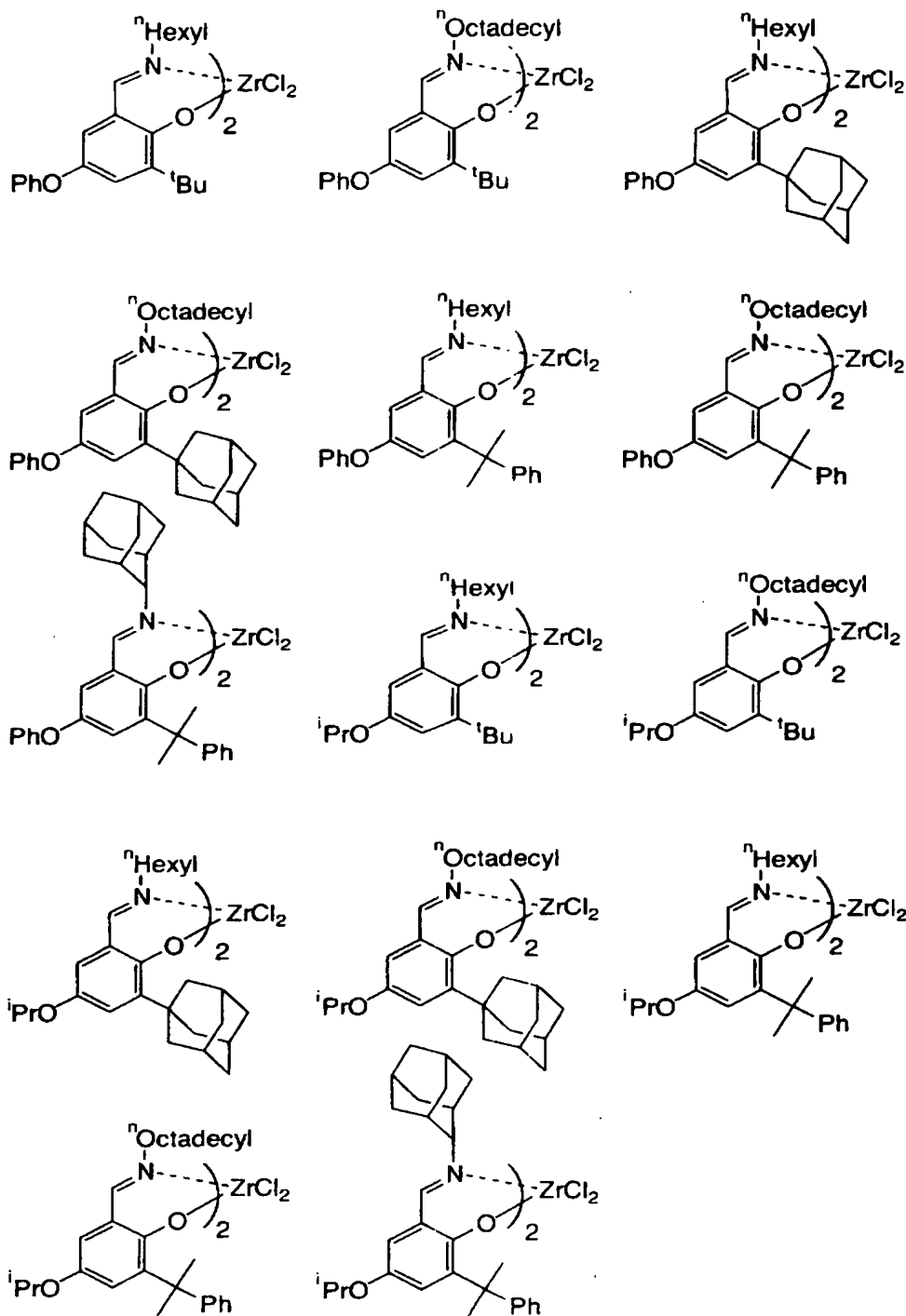


【化 11】



【0095】

【化 12】



【0096】

なお、上記例示中、Meはメチル基を、<sup>i</sup>Prはイソプロピル基を、<sup>n</sup>Buはn-ブチル基を、<sup>t</sup>Buはt-ブチル基を、<sup>n</sup>Pentylはn-ペンチル基を <sup>n</sup>Hexylはn-ヘキ

シル基を、<sup>n</sup>Heptylはn-ヘプチル基を、<sup>n</sup>Octylはn-オクチル基を、<sup>n</sup>Nonylはn-ノニル基を、<sup>n</sup>Decylはn-デシル基を、<sup>n</sup>Undecylはn-ウンデシル基を、<sup>n</sup>Dodecylはn-ドデシル基を、<sup>n</sup>Octadecylはn-オクタデシル基を、Phはフェニル基を示す。

【0097】

本発明では、上記のような化合物において、ジルコニウム金属をチタン、ハフニウムなどのジルコニウム以外の金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0098】

上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の製造方法は、特に限定されることがなく、例えば以下のようにして製造することができる。

一般式(I)で表される遷移金属化合物は、例えばチオサリチリデン配位子、アニリノ配位子などの配位子を形成する化合物(配位子前駆体)と、 $MX_k$ (MおよびXは、上記一般式(I)中のMおよびXと同義であり、kはMの原子価を満たす数である。)で表される遷移金属M含有化合物とを反応させることにより合成することができる。

【0099】

チオサリチリデン配位子を形成する配位子前駆体は、例えばチオサリチルアルデヒド類化合物と、アニリン類化合物またはアミン類化合物とを反応させることで得られる。

【0100】

配位子前駆体は、o-アシルベンゼンチオールと、アニリン類またはアミン類化合物とを反応させることでも得られる。

具体的には、例えばチオサリチルアルデヒド類化合物またはo-アシルベンゼンチオールと、窒素部が無置換のアニリン類化合物または1級アミン類化合物を溶媒に溶解し、この溶液を、室温ないし還流条件で1~48時間程度攪拌することで得られる。ここで用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒またはトルエン等の炭化水素溶媒が好ましいものとして例示できる。また触媒としては、蟻酸、酢酸、トルエンスルホン酸等の酸触媒を用いることができる。反応中、ディーンシュタークを用いて系内の水を除くことは、反応の進行

に効果的である。脱水剤としては、モレキュラーシーブ、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム等を用いることができる。

#### 【0101】

アニリノ配位子前駆体は、*o*-ホルムアニリン類化合物とアニリン類化合物またはアミン類化合物とを反応させることにより得られる。配位子前駆体は、*o*-アシルアニリンと、アニリン酸またはアミン類とを反応させることでも得ることができる。

#### 【0102】

具体的には、例えば窒素部が無置換の*o*-ホルムアニリン類化合物または窒素部が無置換の*o*-アシルアニリンと、窒素部が無置換のアニリン類化合物または1級アミン類化合物を用い、上記と同様の方法で合成することができる。

#### 【0103】

ここで用いられる*o*-アシルアニリンは、例えば*o*-アミノ安息香酸類化合物のカルボン酸基を還元することで得られる。また、アントラニル類化合物の、*N*-アルキル化反応を行うことでも、対応する*N*-アルキル-*o*-アシルアニリン類化合物を得ることができる。

#### 【0104】

上記のようにして得られた配位子前駆体と遷移金属M含有化合物とを反応させることにより、対応する遷移金属化合物を合成することができる。具体的には、配位子前駆体を溶媒に溶解し、必要に応じて塩基と接触させてチオフェノキサイド塩またはアニリノ塩を調製した後、金属ハロゲン化物、金属アルキル化物等の遷移金属M含有化合物と低温下混合し、 $-78^{\circ}\text{C}$ ないし室温、または還流条件下で1時間ないし24時間程度攪拌することにより遷移金属化合物が得られる。

#### 【0105】

ここで用いられる溶媒としては、エーテル、テトラヒドロフランなどの極性溶媒、トルエンなどの炭化水素溶媒が好ましいものとして例示できるが、この限りではない。塩基としては、*n*-ブチルリチウム等のリチウム塩；水素化ナトリウムなどのナトリウム塩；ピリジン、トリエチルアミン等の含窒素化合物などが好ましいものとして例示できるが、この限りではない。

## 【0106】

なお、遷移金属化合物によっては、チオフェノキサイド塩やアニリノ塩を調製することなく、配位子前駆体と金属化合物とを直接反応させることにより対応する化合物を合成することもできる。

## 【0107】

得られた遷移金属化合物は、270MHz  $^1\text{H}$ -NMR（日本電子 GSH-270）、FT-IR（SHIMADZU FT-IR8200D）、FD-質量分析（日本電子 SX-102A）、金属含有量分析（乾式灰化・希硝酸溶解後、ICP法により分析：SHIMADZU ICPS-8000）、炭素、水素、窒素含有量分析（ヘラウス社 CHNO型）などを用いて構造が決定される。

## 【0108】

上記のような方法で得られた遷移金属化合物は、通常定法により単離され重合に供されるが、遷移金属化合物を単離せず、配位子前駆体と金属化合物との反応溶液をそのまま重合に用いることもできる。

## 【0109】

以上のような、前記式（I）で表される遷移金属化合物は、1種単独または2種以上組み合わせてオレフィン重合用触媒として用いられる。

本発明では、上記遷移金属化合物（a）を、(b-1)有機金属化合物、(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物、および(b-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物（b）と共に使用することは好ましい態様の一つである。

## 【0110】

(b-1)有機金属化合物

本発明で用いられることのある(b-1)有機金属化合物として具体的には、下記のような周期表第1、2族および第12、13族の有機金属化合物が挙げられる。

## 【0111】

(b-1a) 一般式  $\text{R}^{\text{a}}_{\text{m}} \text{Al}(\text{OR}^{\text{b}})_{\text{n}} \text{H}^{\text{p}} \text{X}^{\text{q}}$

（式中、 $\text{R}^{\text{a}}$  および  $\text{R}^{\text{b}}$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が

1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ の数であり、かつ $m + n + p + q = 3$ である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

【0112】

(b-1b) 一般式  $M^2 Al R^a_4$

(式中、 $M^2$ はLi、NaまたはKを示し、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示す。)

で表される周期表第1族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物。

【0113】

(b-1c) 一般式  $R^a R^b M^3$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、 $M^3$ はMg、ZnまたはCdである。)

で表される周期表第2族または第12族金属のジアルキル化合物。

【0114】

前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物としては、次のような化合物などを例示できる。

一般式  $R^a_m Al (OR^b)_{3-m}$

(式中、 $R^a$ および $R^b$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、mは好ましくは $1.5 \leq m \leq 3$ の数である。)

で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m Al X_{3-m}$

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは好ましくは $0 < m < 3$ である。)

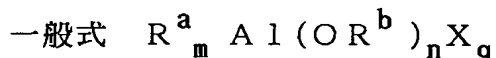
で表される有機アルミニウム化合物、

一般式  $R^a_m Al H_{3-m}$

(式中、 $R^a$ は炭素原子数が1～15、好ましくは1～4の炭化水素基を示し、

mは好ましくは  $2 \leq m < 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物、



(式中、 $R^a$  および  $R^b$  は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が 1 ~ 15、好ましくは 1 ~ 4 の炭化水素基を示し、X はハロゲン原子を示し、m は  $0 < m \leq 3$ 、n は  $0 \leq n < 3$ 、q は  $0 \leq q < 3$  の数であり、かつ  $m + n + q = 3$  である。)

で表される有機アルミニウム化合物。

【0115】

(b-1a) に属する有機アルミニウム化合物としてより具体的には

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリ*n*-アルキルアルミニウム；

トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ2-メチルペンチルアルミニウム、トリ3-メチルペンチルアルミニウム、トリ4-メチルペンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；

トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；

トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；

ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；

$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_x \text{ Al }_y (\text{C}_5\text{H}_{10})_z$  (式中、x、y、z は正の数であり、 $z \geq 2x$  である。) などで表されるトリイソプレニルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；



イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド；

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；

エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドなどのアルキルアルミニウムセスキアルコキシド；

$R^{a}_{2.5} Al(OR^b)_{0.5}$  などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジエチルアルミニウム (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、エチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、ジイソブチルアルミニウム (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド)、イソブチルアルミニウムビス (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノキシド) などのジアルキルアルミニウムアリーロキシド；

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；

エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；

エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウム；

ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；

エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどのアルキルアルミニウムジヒドリドなどその他の部分的に水素化されたアルキルアルミニウム；

エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハロ

ゲン化されたアルキルアルミニウムなどが挙げられる。

【0 1 1 6】

また(b-1a)に類似する化合物も使用することができ、例えば窒素原子を介して2以上のアルミニウム化合物が結合した有機アルミニウム化合物が挙げられる。このような化合物として具体的には、

$(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$  などが挙げられる。

【0 1 1 7】

前記(b-1b)に属する化合物としては、

$LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_7H_{15})_4$  などが挙げられる。

またその他にも、(b-1)有機金属化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド、プロピルマグネシウムブロミド、プロピルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムクロリド、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウムなどを使用することもできる。

【0 1 1 8】

また重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えばハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムとの組合せ、またはハロゲン化アルミニウムとアルキルマグネシウムとの組合せなどを使用することもできる。

【0 1 1 9】

(b-1)有機金属化合物のなかでは、有機アルミニウム化合物が好ましい。上記のような(b-1)有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。

【0 1 2 0】

#### (b-2)有機アルミニウムオキシ化合物

本発明で用いられることのある(b-2)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよ

い。

【 0 1 2 1 】

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常炭化水素溶媒の溶液として得られる。

(1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第 1 セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【 0 1 2 2 】

なお該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒または未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解またはアルミノキサンの貧溶媒に懸濁させてもよい。

【 0 1 2 3 】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

【 0 1 2 4 】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。

上記のような有機アルミニウム化合物は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

## 【 0 1 2 5 】

アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分または上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物（例えば、塩素化物、臭素化物など）などの炭化水素溶媒が挙げられる。さらにエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素または脂肪族炭化水素が好ましい。

## 【 0 1 2 6 】

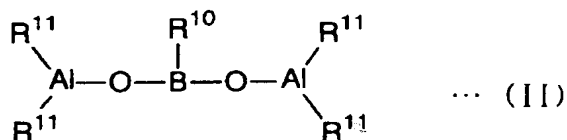
また本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で通常10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であるもの、すなわち、ベンゼンに対して不溶性または難溶性であるものが好ましい。

## 【 0 1 2 7 】

本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式（II）で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を挙げることができる。

## 【 0 1 2 8 】

## 【 化 1 3 】



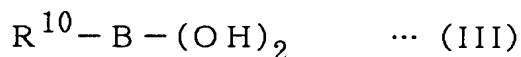
## 【 0 1 2 9 】

式中、 $\text{R}^{10}$ は炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。

$\text{R}^{11}$ は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。

## 【 0 1 3 0 】

前記一般式 (II) で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物は、下記一般式 (III) で表されるアルキルボロン酸と



(式中、 $R^{10}$  は前記と同じ基を示す。)

有機アルミニウム化合物とを、不活性ガス雰囲気下に不活性溶媒中で、 $-80^{\circ}\text{C}$  ~ 室温の温度で 1 分 ~ 24 時間反応させることにより製造できる。

#### 【0131】

前記一般式 (III) で表されるアルキルボロン酸の具体的なものとしては、メチルボロン酸、エチルボロン酸、イソプロピルボロン酸、*n*-プロピルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、*n*-ヘキシルボロン酸、シクロヘキシルボロン酸、フェニルボロン酸、3,5-ジフルオロボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸、3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルボロン酸などが挙げられる。これらの中では、メチルボロン酸、*n*-ブチルボロン酸、イソブチルボロン酸、3,5-ジフルオロフェニルボロン酸、ペンタフルオロフェニルボロン酸が好ましい。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0132】

このようなアルキルボロン酸と反応させる有機アルミニウム化合物として具体的には、前記(b-1a)に属する有機アルミニウム化合物として例示したものと同様の有機アルミニウム化合物を挙げることができる。

#### 【0133】

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが好ましい。これらは 1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

#### 【0134】

上記のような有機アルミニウムオキシ化合物(b-2)は、1 種単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。

#### (b-3)遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

本発明で用いられることのある遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する

化合物(b-3) (以下、「イオン化イオン性化合物」という。)は、上記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物であり、このような化合物としては、特開平 1-501950 号公報、特開平 1-502036 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 3-207703 号公報、特開平 3-207704 号公報、USP-5321106 号などに記載されたルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物などを挙げることができる。さらに、ヘテロポリ化合物およびイソポリ化合物も挙げることができる。

## 【0135】

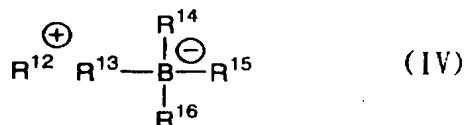
具体的には、ルイス酸としては、 $BR_3$  (R は、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。) で示される化合物が挙げられ、例えばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス (4-フルオロフェニル) ボロン、トリス (3,5-ジフルオロフェニル) ボロン、トリス (4-フルオロメチルフェニル) ボロン、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボロン、トリス (p-トリル) ボロン、トリス (o-トリル) ボロン、トリス (3,5-ジメチルフェニル) ボロンなどが挙げられる。

## 【0136】

イオン性化合物としては、例えば下記一般式 (IV) で表される化合物が挙げられる。

## 【0137】

## 【化 14】



## 【0138】

式中、 $R^{12}$  としては、 $H^+$ 、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプチルトリエニルカチオン、遷移金属を有するフェロセニウムカチオンなどが挙げられる。

## 【0139】

$R^{13} \sim R^{16}$ は、互いに同一でも異なってもよく、有機基、好ましくはアリール基または置換アリール基である。

前記カルボニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）カルボニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンなどが挙げられる。

【0140】

前記アンモニウムカチオンとして具体的には、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン；*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオン、*N,N*-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムカチオンなどの*N,N*-ジアルキルアニリニウムカチオン；ジ（イソプロピル）アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンなどが挙げられる。

【0141】

前記ホスホニウムカチオンとして具体的には、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムカチオン、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンなどが挙げられる。

【0142】

$R^{12}$ としては、カルボニウムカチオン、アンモニウムカチオンなどが好ましく、特にトリフェニルカルボニウムカチオン、*N,N*-ジメチルアニリニウムカチオン、*N,N*-ジエチルアニリニウムカチオンが好ましい。

【0143】

またイオン性化合物として、トリアルキル置換アンモニウム塩、*N,N*-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることもできる。

【0144】

トリアルキル置換アンモニウム塩として具体的には、例えばトリエチルアンモ

ニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*p*-トリル）ホウ素、トリメチルアンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ（*o,p*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*m,m*-ジメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*p*-トリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ホウ素、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラ（*o*-トリル）ホウ素などが挙げられる。

#### 【0145】

N,N-ジアルキルアニリニウム塩として具体的には、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

#### 【0146】

ジアルキルアンモニウム塩として具体的には、例えばジ（1-プロピル）アンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ（フェニル）ホウ素などが挙げられる。

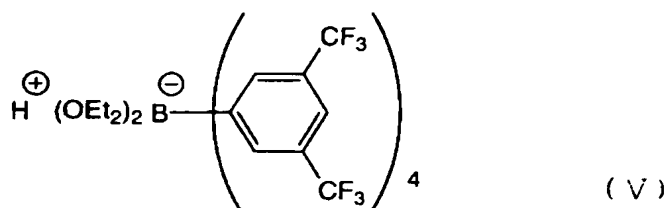
#### 【0147】

さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリフェニルカルベニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、N,N-ジエチルアニリニウムペンタフェニルシクロペンタジエニル錯体、下記式（V）または（VI）で表されるホウ素化合物などを挙げることもできる。

#### 【0148】



【化 15】

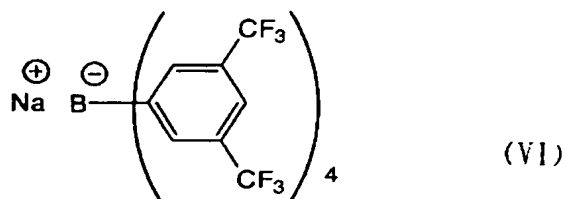


【0149】

(式中、Et はエチル基を示す。)

【0150】

【化 16】



【0151】

ボラン化合物として具体的には、例えば

デカボラン (14) ;

ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ドデカハイドライドドデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケル酸塩 (III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0152】

カルボラン化合物として具体的には、例えば

4-カルバノナボラン (14)、1,3-ジカルバノナボラン (13)、6,9-ジカル

バデカボラン (14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,3-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,3-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,3-ジカルバノナボラン、7,8-ジカルバウンデカボラン (13)、2,7-ジカルバウンデカボラン (13)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム1-トリメチルシリル-1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムブロモ-1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム6-カルバデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7-カルバウンデカボレート (13)、トリ (n-ブチル) アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート (12)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-9-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジブロモ-7-カルバウンデカボレートなどのアニオンの塩；

トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-1,3-ジカルバノナボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 銅酸塩

(III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) 金酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) 鉄酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (トリブromoオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、トリス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) クロム酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) マンガン酸塩 (IV)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) コバルト酸塩 (III)、ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ビス (ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート) ニッケル酸塩 (IV) などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

#### 【0153】

ヘテロポリ化合物は、ケイ素、リン、チタン、ゲルマニウム、ヒ素および錫から選ばれる原子と、バナジウム、ニオブ、モリブデンおよびタングステンから選ばれる1種または2種以上の原子からなっている。具体的には、リンバナジン酸、ゲルマノバナジン酸、ヒ素バナジン酸、リンニオブ酸、ゲルマノニオブ酸、シリコノモリブデン酸、リンモリブデン酸、チタンモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ヒ素モリブデン酸、錫モリブデン酸、リントングステン酸、ゲルマノタングステン酸、錫タングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リントングストバナジン酸、ゲルマノタングストバナジン酸、リンモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドニオブ酸、およびこれらの酸の塩、例えば周期表第1族または2族の金属、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等との塩、トリフェニルエチル塩等との有機塩が使用できるが、この限りではない。

#### 【0154】

上記のような(b-3)イオン化イオン性化合物は、1種単独でまたは2種以上組

み合せて用いられる。

本発明ではオレフィンの重合に際し、上記遷移金属化合物 (a) を単独で用いてもよく、

遷移金属化合物 (a) と、

(b-1) 有機金属化合物

(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

(b-3) 遷移金属化合物と反応してイオン対を形成する化合物

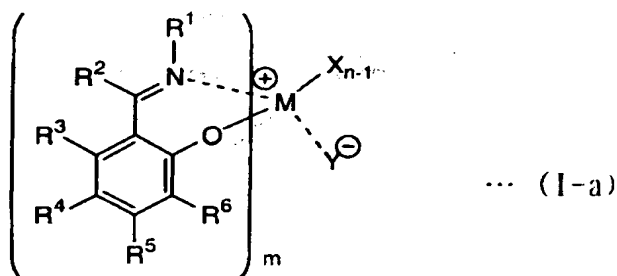
から選ばれる少なくとも一種の化合物 (b) とを用いてもよい。

【0155】

遷移金属化合物 (a) と成分 (b) とを併用した場合、遷移金属化合物 (b) は、重合系内において下記一般式 (I-a) で表される化合物を形成する。

【0156】

【化17】



【0157】

(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>、M、m、nおよびXは、それぞれ上記一般式 (I) 中の、R<sup>1</sup>～R<sup>6</sup>、M、m、nおよびXと同義であり、Yはいわゆる弱配位性のアニオンを示す。)

上記一般式 (I-a) において金属MとYの結合は共有結合していてもよく、イオン結合していてもよい。

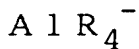
【0158】

Yの例としては、

Chemical Review誌88巻1405ページ(1988年)

Chemical Review誌93巻927ページ(1993年)

W0 98/30612 6ページに記載の弱配位性アニオンが挙げられ、具体的には



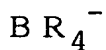
(Rは、互いに同一でも異なってもよく、

酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含む置換基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を有する置換基が置換した基を示す。)



(Rは、互いに同一でも異なってもよく、

酸素原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ハロゲン原子もしくはこれらを含む置換基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子が置換した基、または

脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基もしくは脂環族炭化水素基に、酸素原子、窒素原子、リン原子もしくはハロゲン原子を有する置換基が置換した基を示す。)

または  $P F_6^-$ 、 $S b F_5^-$ 、トリフルオロメタンスルホネート、p-トルエンスルホネート等が挙げられる。

【0 1 5 9】

オレフィン重合用触媒は、

上記遷移金属化合物 (a) (以下「成分 (a)」ということがある。)、

必要に応じて、上記 (b-1) 有機金属化合物、(b-2) 有機アルミニウムオキシ化合物および (b-3) イオン化イオン性化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物 (b) (以下「成分 (b)」ということがある。)

とともに、さらに必要に応じて下記担体 (c) および／または後述するような有機化合物 (d) を含むことができる。

【0160】

(c) 担体

本発明で必要に応じて用いられる (c) 担体は、無機または有機の化合物であって、顆粒状ないしは微粒子状の固体である。

【0161】

このうち無機化合物としては、多孔質酸化物、無機ハロゲン化物、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物が好ましい。

多孔質酸化物として、具体的には  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}_2$  など、またはこれらを含む複合物または混合物、例えば天然または合成ゼオライト、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$  などを使用することができる。これらのうち、 $\text{SiO}_2$  および／または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とするものが好ましい。

【0162】

なお、上記無機酸化物は、少量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差し支ない。

【0163】

このような多孔質酸化物は、種類および製法によりその性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる担体は、粒径が  $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $20 \sim 200 \mu\text{m}$  であって、比表面積が  $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲にあり、細孔容積が  $0.3 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  の範囲にあることが望ましい。このような担体は、必要に応じて  $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $150 \sim 700^\circ\text{C}$  で焼成して使用される。

【0164】

無機ハロゲン化物としては、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{MnCl}_2$ 、 $\text{MnBr}_2$  等

が用いられる。無機ハロゲン化物は、そのまま用いてもよいし、ボールミル、振動ミルにより粉碎した後に用いてもよい。また、アルコールなどの溶媒に無機ハロゲン化物を溶解させた後、析出剤によってを微粒子状に析出させたものを用いることもできる。

## 【0165】

粘土は、通常粘土鉱物を主成分として構成される。また、イオン交換性層状化合物は、イオン結合などによって構成される面が互いに弱い結合力で平行に積み重なった結晶構造を有する化合物であり、含有するイオンが交換可能なものである。大部分の粘土鉱物はイオン交換性層状化合物である。また、これらの粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物としては、天然産のものに限らず、人工合成物を使用することもできる。

## 【0166】

また、粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物として、粘土、粘土鉱物、また、六方細密パッキング型、アンチモン型、 $CdCl_2$ 型、 $CdI_2$ 型などの層状の結晶構造を有するイオン結晶性化合物などを例示することができる。

## 【0167】

このような粘土、粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、木節粘土、ガイロメ粘土、アロフェン、ヒシングル石、パイロフィライト、ウンモ群、モンモリロナイト群、バーミキュライト、リョクデイ石群、パリゴルスカイト、カオリナイト、ナクライト、ディツカイト、ハロイサイトなどが挙げられ、イオン交換性層状化合物としては、 $\alpha-Zr(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Zr(KPO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $\alpha-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\alpha-Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\alpha-Sn(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 、 $\gamma-Zr(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(HPO_4)_2$ 、 $\gamma-Ti(NH_4PO_4)_2 \cdot H_2O$ などの多価金属の結晶性酸性塩などが挙げられる。

## 【0168】

このような粘土、粘土鉱物またはイオン交換性層状化合物は、水銀圧入法で測定した半径20 Å以上の細孔容積が0.1 cc/g以上のものが好ましく、0.3～5 cc/gのものが特に好ましい。ここで、細孔容積は、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法により、細孔半径20～ $3 \times 10^4$  Åの範囲について測定さ

れる。

【0169】

半径 20 Å 以上の細孔容積が 0.1 cc/g より小さいものを担体として用いた場合には、高い重合活性が得られにくい傾向がある。

粘土、粘土鉱物には、化学処理を施すことも好ましい。

【0170】

化学処理としては、表面に付着している不純物を除去する表面処理、粘土の結晶構造に影響を与える処理など、何れも使用できる。化学処理として具体的には、酸処理、アルカリ処理、塩類処理、有機物処理などが挙げられる。酸処理は、表面の不純物を取り除くほか、結晶構造中の Al、Fe、Mg などの陽イオンを溶出させることによって表面積を増大させる。アルカリ処理では粘土の結晶構造が破壊され、粘土の構造の変化をもたらす。また、塩類処理、有機物処理では、イオン複合体、分子複合体、有機誘導体などを形成し、表面積や層間距離を変えることができる。

【0171】

イオン交換性層状化合物は、イオン交換性を利用し、層間の交換性イオンを別の大きな嵩高いイオンと交換することにより、層間が拡大した状態の層状化合物であってもよい。このような嵩高いイオンは、層状構造を支える支柱的な役割を担っており、通常ピラーと呼ばれる。また、このように層状化合物の層間に別の物質を導入することをインターカレーションという。インターカレーションするゲスト化合物としては、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{ZrCl}_4$  などの陽イオン性無機化合物、 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ 、 $\text{PO}(\text{OR})_3$ 、 $\text{B}(\text{OR})_3$  などの金属アルコキシド（R は炭化水素基など）、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$ 、 $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6]^+$  などの金属水酸化物イオンなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは 2 種以上組み合わせて用いられる。また、これらの化合物をインターカレーションする際に、 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 、 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 、 $\text{Ge}(\text{OR})_4$  などの金属アルコキシド（R は炭化水素基など）などを加水分解して得た重合物、 $\text{SiO}_2$  などのコロイド状無機化合物などを共存させることもできる。また、ピラーとしては、上記金属水酸化物イオンを層間にインターカレーションした後に加熱脱



水することにより生成する酸化物などが挙げられる。

【0172】

粘土、粘土鉱物、イオン交換性層状化合物は、そのまま用いてもよく、またボールミル、ふるい分けなどの処理を行った後に用いてもよい。また、新たに水を添加吸着させ、あるいは加熱脱水処理した後に用いてもよい。さらに、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0173】

これらのうち、好ましいものは粘土または粘土鉱物であり、特に好ましいものはモンモリロナイト、バーミキュライト、ペクトライト、テニオライトおよび合成雲母である。

【0174】

有機化合物としては、粒径が $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にある顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素原子数が $2 \sim 14$ の $\alpha$ -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体またはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される（共）重合体、およびそれらの変成体を例示することができる。

【0175】

（d）有機化合物成分

本発明において（d）有機化合物成分は、必要に応じて、重合性能および生成ポリマーの物性を向上させる目的で使用される。このような有機化合物としては、アルコール類、フェノール性化合物、カルボン酸、リン化合物およびスルホン酸塩等が挙げられるが、この限りではない。

【0176】

アルコール類およびフェノール性化合物としては、通常 $\text{R}^{20}-\text{OH}$ で表されるものが使用され、ここで、 $\text{R}^{20}$ は炭素原子数 $1 \sim 50$ の炭化水素基または炭素原子数 $1 \sim 50$ のハロゲン化炭化水素基を示す。

【0177】

アルコール類としては、 $\text{R}^{20}$ がハロゲン化炭化水素のものが好ましい。また、

フェノール性化合物としては、水酸基の $\alpha, \alpha'$ -位が炭素原子数1～20の炭化水素で置換されたものが好ましい。

【0178】

カルボン酸としては、通常 $R^{21}-COOH$ で表されるものが使用される。 $R^{31}$ は炭素原子数1～50の炭化水素基または炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基を示し、特に、炭素原子数1～50のハロゲン化炭化水素基が好ましい。

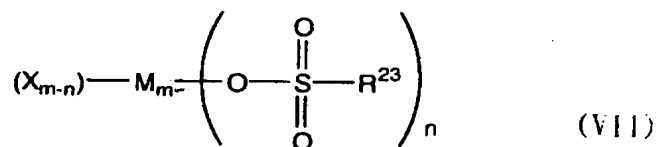
【0179】

リン化合物としては、 $P-O-H$ 結合を有するリン酸類、 $P-OR$ 、 $P=O$ 結合を有するホスフェート、ホスフィンオキシド化合物が好ましく使用される。

スルホン酸塩としては、下記一般式(VII)で表されるものが使用される。

【0180】

【化18】



【0181】

式中、Mは周期表1～14族の元素である。

$R^{23}$ は水素、炭素原子数1～20の炭化水素基または炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。

【0182】

Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～20の炭化水素基、炭素原子数が1～20のハロゲン化炭化水素基である。

mは1～7の整数であり、nは $1 \leq n \leq 7$ である。

【0183】

### 重合

本発明に係るエチレン(共)重合体は、上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、エチレンを単独重合させるかまたはエチレンと炭素原子数4～20のオレフィンとを共重合させることにより得られる。

【 0 1 8 4 】

重合の際には、各成分の使用法、添加順序は任意に選ばれるが、以下のような方法が例示される。

- (1) 成分 (a) および成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (2) 成分 (a) を担体 (c) に担持した触媒成分、成分 (b) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (3) 成分 (b) を担体 (c) に担持した触媒成分、成分 (a) を任意の順序で重合器に添加する方法。
- (4) 成分 (a) と成分 (b) とを担体 (c) に担持した触媒成分を重合器に添加する方法。

【 0 1 8 5 】

上記 (1) ~ (4) の各方法においては、各触媒成分の少なくとも 2 つ以上は予め接触されていてもよい。

成分 (b) が担持されている上記 (3)、(4) の各方法においては、必要に応じて担持されていない成分 (b) を、任意の順序で添加してもよい。この場合成分 (b) は、同一でも異なってもよい。

【 0 1 8 6 】

また、上記の担体 (c) に成分 (a) および成分 (b) が担持された固体触媒成分は、オレフィンが予備重合されていてもよく、予備重合された固体触媒成分上に、さらに、触媒成分が担持されていてもよい。

【 0 1 8 7 】

重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。この中で懸濁重合が好ましい。

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒とし

て用いることもできる。

【0188】

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、(共)重合を行うに際して、成分(a)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12}$ ～ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-10}$ ～ $10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。

【0189】

必要に応じて用いられる成分(b-1)は、成分(b-1)と、成分(a)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-1)/M]が、通常0.01～100000、好ましくは0.05～50000となるような量で用いられる。

【0190】

必要に応じて用いられる成分(b-2)は、成分(b-2)中のアルミニウム原子と、成分(a)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-2)/M]が、通常10～50000、好ましくは20～100000となるような量で用いられる。

【0191】

必要に応じて用いられる成分(b-3)は、成分(b-3)と、成分(a)中の遷移金属原子(M)とのモル比[(b-3)/M]が、通常1～10、好ましくは1～5となるような量で用いられる。

【0192】

必要に応じて用いられる成分(d)は、成分(b)が成分(b-1)の場合には、モル比[(d)/(b-1)]が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で、成分(b)が成分(b-2)の場合には、モル比[(d)/(b-2)]が通常0.001～2、好ましくは0.005～1となるような量で、成分(b)が成分(b-3)の場合には、モル比[(d)/(b-3)]が通常0.01～10、好ましくは0.1～5となるような量で用いられる。

【0193】

また、このようなオレフィン重合用触媒を用いた重合温度は、通常-50～+250℃、好ましくは0～200℃、特に好ましくは60～170℃の範囲である。重合圧力は、通常常圧～100kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは常圧～50kg/cm<sup>2</sup>の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法

においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能であるが、単段で行うことが好ましい。

#### 【0194】

得られるエチレン（共）重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、または重合温度を変化させることによって調節することができる。さらに、使用する成分（b）の違いにより調節することもできる。

#### 【0195】

##### エチレン（共）重合体の用途

本発明に係るエチレン（共）重合体（A）は、未変性の他の重合体（B）とブレンドして組成物（C-1）とすることができ、このエチレン（共）重合体（A）および他の重合体（B）を含む組成物は、各種成形体の素材として使用することができる。また本発明に係るエチレン（共）重合体（A）は、グラフト変性してグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）として各種用途に使用することができる。さらにグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）は、他の重合体（D）とブレンドして組成物（C-2）とすることができ、エチレン（共）重合体（A）は、グラフト変性された重合体（E）とブレンドして組成物（C-3）とすることができ、これらの組成物は各種成形体の素材として使用することができる。

#### 【0196】

##### エチレン（共）重合体組成物（C-1）

エチレン（共）重合体組成物（C-1）は、本発明に係るエチレン（共）重合体（A）と、該（A）以外の未変性の他の重合体（B）とからなる。他の重合体（B）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などの上記エチレン（共）重合体（A）以外のポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、上記エチレン（共）重合体（A）以外のエチレン（共）重合体（B-1）が好ましい。

#### 【0197】

エチレン（共）重合体（B-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレンおよび上述した炭素原子数 4～20 の  $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

## 【0198】

上記エチレン（共）重合体（B-1）がエチレンと  $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に 1/99～99/1、好ましくは 50/50～95/5 である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50～90/10 であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンである場合には 80/20～95/5 であることが好ましい。

## 【0199】

エチレン（共）重合体（B-1）の 135℃、デカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  は特に制限はないが、0.4～7 dl/g、好ましくは 0.5～5 dl/g の範囲であることが望ましい。

## 【0200】

なお、エチレン（共）重合体（B-1）は、エチレンおよび炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他に、エチレンまたは  $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

## 【0201】

このような他の化合物としては、例えば鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。ポリエン化合物は、共役または非共役のオレフィン性二重結合を 2 個以上有するポリエンであり、鎖状ポリエン化合物の例としては、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、2,4,6-オクタトリエン、1,3,7-オクタトリエン、1,5,9-デカトリエンおよびジビニルベンゼンが挙げられる。

## 【0202】

また、環状ポリエン化合物の例としては、1,3-シクロペンタジエン、1,3-シク

ロヘキサジエン、5-エチル-1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、ジシクロヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、メチルヒドロインデン、2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネンおよび2-プロペニル-2,5-ノルボルナジエンなどが挙げられる。

### 【 0 2 0 3 】

さらに環状モノエンの例としては、シクロプロペン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロデセン、シクロドデセン、テトラシクロデセン、オクタシクロデセンおよびシクロエイコセンなどのモノシクロアルケン；ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-イソブチル-2-ノルボルネン、5,6-ジメチル-2-ノルボルネン、5,5,6-トリメチル-2-ノルボルネンおよび2-ボルネンなどのビスシクロアルケン；2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンおよび3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどのトリシクロアルケン；1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、ならびに、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-プロピル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ステアリル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロモ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンおよび2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどのテトラシクロアルケン；ヘキサシクロ [6,6,1,13.6,110.13,02.7,09.14] ヘプタデセン-4、ペンタシクロ [8,8,12.9,14.7,111.18,0,03.8,012.17] ヘンエイコ

セン-5、オクタシクロ [8,8,0,12.9,14.7,111.18,03.8,012.17] ドコセン-5などのポリシクロアルケンなどの環状モノエン化合物を挙げることができる。

#### 【0204】

さらにエチレン（共）重合体（B-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1～20モル%、好ましくは2～15モル%である。

#### 【0205】

エチレン（共）重合体（B-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数が3～8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

なお、このエチレン（共）重合体（B-1）には、上記エチレン（共）重合体（A）は含まれない。すなわち、エチレン（共）重合体（B-1）は、 $^{13}\text{C}$ -NMRで測定したメチル分岐が炭素原子1000個当たり0.1個以上である。

#### 【0206】

エチレン（共）重合体（B-1）は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

#### 【0207】

エチレン（共）重合体組成物（C-1）において、エチレン（共）重合体（A）と他の重合体（B）との重量比（A：B）は、1：99～99：1、好ましくは10：90～90：10の範囲であることが望ましい。

#### 【0208】

エチレン（共）重合体組成物（C-1）は、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などの添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

#### 【0209】

エチレン（共）重合体組成物（C-1）は、公知の方法を利用して製造すること



ができ、例えば、下記のような方法で製造することができる。

(1) エチレン (共) 重合体 (A) と他の重合体 (B)、および所望により添加される他成分とを、押出機、ニーダーなどを用いて機械的にブレンドする方法。

(2) エチレン (共) 重合体 (A) と他の重合体 (B)、および所望により添加される他成分とを適当な良溶媒 (例えば; ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの炭化水素溶媒) に溶解し、次いで溶媒を除去する方法。

(3) エチレン (共) 重合体 (A) と他の重合体 (B)、および所望により添加される他成分とを適当な良溶媒にそれぞれ別個に溶解した溶液を調製した後混合し、次いで溶媒を除去する方法。

(4) 上記 (1) ~ (3) の方法を組み合わせて行う方法。

【 0 2 1 0 】

上記のようなエチレン (共) 重合体組成物 (C-1) は、成形性、機械的特性に優れている。

#### 成形体

本発明に係るエチレン (共) 重合体 (A) またはエチレン (共) 重合体組成物 (C-1) からなる成形体として具体的には、ブロー成形体、インフレーション成形体、キャスト成形体、押出ラミ成形体、押出成形体、発泡成形体、射出成形体などが挙げられる。さらに繊維、モノフィラメント、不織布などに使用することができる。これらの成形体には、エチレン (共) 重合体 (A) またはエチレン (共) 重合体組成物 (C-1) のみからなる成形体、エチレン (共) 重合体 (A) またはエチレン (共) 重合体組成物 (C-1) からなる部分と、他の樹脂からなる部分とを含む成形体 (積層体等) が含まれる。

【 0 2 1 1 】

以下、本発明に係るエチレン (共) 重合体 (A) またはエチレン (共) 重合体組成物 (C-1) からなる成形体についてより詳細に説明する。

#### ブロー成形体

ブロー成形体としては、押出ブロー成形体、射出ブロー成形体などが挙げられる。

## 【 0 2 1 2 】

本発明に係るエチレン（共）重合体（A）は、成形性に優れ、機械強度に優れる。この点で特にこのブロー成形体の成形に好適である。

押出ブロー成形体は、エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を樹脂温度 1 0 0 ～ 3 0 0 ℃ の溶融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度 1 3 0 ℃ ～ 3 0 0 ℃ で金型に着装することにより得ることができる。延伸（ブロー）倍率は、横方向に 1 . 5 ～ 5 倍程度であることが望ましい。

## 【 0 2 1 3 】

また、射出ブロー成形体は、上記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を樹脂温度 1 0 0 ～ 3 0 0 ℃ でパリソン金型に射出してパリソンを成形し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、樹脂温度 1 2 0 ～ 3 0 0 ℃ で金型に着装することにより得ることができる。延伸（ブロー）倍率は、縦方向に 1 . 1 ～ 1 . 8 倍、横方向に 1 . 3 ～ 2 . 5 倍であることが望ましい。

## 【 0 2 1 4 】

ブロー成形体としては、ガソリントank、工業用薬品缶等の大型・中型ブロー品、各種ボトル、チューブなどが挙げられる。

なお、ブロー成形体は、上記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）からなる少なくとも一つの層と、他の樹脂からなる少なくとも一つの層とを有する積層体から形成されていてもよい。他の樹脂は、目的に応じて選択され、例えばナイロン、ポリビニルアルコール、変性ポリオレフィン、ポリプロピレンなどが好ましい。積層体からなるブロー成形体は、共押出成形しても、後から貼り合わせるにより成形してもよい。

## 【 0 2 1 5 】

インフレーション成形体

本発明に係るエチレン（共）重合体（A）は、バブル安定性が良いことから、インフレーション成形性に優れ、機械強度に優れる点でインフレーション成形体

の成形に好適である。

【0 2 1 6】

インフレーション成形体は、例えば、通常空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、水冷インフレーション成形などの成形法により得られる。

【0 2 1 7】

本発明のエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）をインフレーション成形することにより得られるフィルム（インフレーション成形体）は、規格袋、重袋、ラップフィルム、ラミ原反、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋、食品包装用などの各種包装用フィルム；輸液バック、農業用資材などに好適である。

【0 2 1 8】

なお、インフレーション成形体は、上記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）からなる少なくとも一つの層と、他の樹脂からなる少なくとも一つの層とを有する積層体から形成されていてもよい。他の樹脂は、目的に応じて選択され、例えばナイロン、ポリビニルアルコール、変性ポリオレフィン、ポリプロピレンなどが好ましい。積層体からなるインフレーション成形体は、共押出成形しても、後から貼り合わせることで成形してもよい。

【0 2 1 9】

キャスト成形体

本発明のエチレン（共）重合体（A）は、キャスト成形性に優れ、機械強度に優れる点でキャスト成形体の成形に好適である。

【0 2 2 0】

エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）からキャスト成形体を製造する際には、従来公知のキャストフィルム押出装置および成形条件を採用することができ、例えば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融したエチレン（共）重合体をTダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することが

できる。

【0221】

延伸フィルムは、上記のような押出シートまたは押出フィルム（未延伸）を、たとえばテンター法（縦横延伸、横縦延伸）、同時二軸延伸法、一軸延伸法などの公知の延伸方法により延伸して得ることができる。

【0222】

シートまたは未延伸フィルムを延伸する際の延伸倍率は、二軸延伸の場合には通常20～70倍程度、また一軸延伸の場合には通常2～10倍程度である。延伸によって、厚み5～200 $\mu$ m程度の延伸フィルムを得ることが望ましい。

【0223】

また、多層フィルムを製造することもできる。例えば、本発明に係るエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を用いて、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム箔から選ばれたフィルム状物との多層フィルムを製造することができる。この際、前記フィルム状物上に本発明に係るエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）からなるフィルム状物を押し出し、接合し、同様の条件で冷却引取ることで多層フィルムを製造することができる。

【0224】

また、次の方法で多層フィルムを製造することもできる。まず、上述した方法で、本発明に係るエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）からフィルムを製造する。次いで、このフィルムを、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムおよびアルミニウム箔から選ばれた一種のフィルム状物と接着剤を介して接合し、多層フィルムを製造する。

【0225】

上記ポリアミドフィルムとしては、特に制限はないが、具体的には、ナイロン-6、ナイロン-11、ナイロン-66、ナイロン-610などのフィルムが挙げられる。上記ポリエステルフィルムとしては、特に制限はないが、具体的には、テレフタル酸とエチレングリコールとの縮合ポリエステルであるポリエチレンテレフタレート、テレフタル酸-イソフタル酸-エチレングリコールの共重合ポリエステル、

テレフタル酸とシクロヘキサン-1,4-ジメタノールとからなるポリエステルなどのフィルムが挙げられる。上記のポリアミドフィルムおよびポリエステルフィルムは、2軸延伸されたフィルムであることが好ましい。上記接着剤は、ウレタン系等の接着剤が好ましい。

#### 【0226】

多層フィルムは、エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）からなるフィルムとポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムまたは金属箔とからなる2層構造の多層フィルムであり、さらには、この2層構造を含む3層以上の層構造を有する多層フィルムであってもよい。

#### 【0227】

上記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）からなるフィルムは、それ単独で 사용할 ことが できるし、また、ポリアミドフィルム、ポリエステルフィルムあるいはアルミニウム箔等の金属箔と接合して多層フィルムとして使用することができる。

#### 【0228】

エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）からなる単層のフィルムは、それ自身各種の包装フィルムとして利用される。特に水産物、農産物等の重量のある水物包装に適する。また、多層フィルムは、ガスバリア性を要求される肉類、菓子類等の食品包装に利用することができ、また、ハム、ソーセージ等の肉類やスープ、マヨネーズ等の液体包装にも利用することができる。

#### 【0229】

##### 押出ラミ成形体

本発明のエチレン（共）重合体（A）は、容易に押し出すことが可能で、ネックインが小さいことから、押出ラミ成形性に優れる押出ラミ成形体の成形に好適である。

#### 【0230】

押出ラミ成形体は、基材と、上記のようなエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）層とからなり、基材上にエチレン（共）重

合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を押出コーティングすることにより得られる。

【0 2 3 1】

基材としては、フィルム形成能を有するものであれば特に限定されず、任意の重合体あるいは紙、アルミニウム箔、セロハンなどを使用することができる。このような重合体としては、例えば、高密度ポリエチレン、中、低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ-4-メチル-1-ペンテンなどのオレフィン系重合体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系重合体；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-610、ポリメタキシリレンアジパミドなどのポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリカーボネートなどを挙げることができる。

【0 2 3 2】

また基材が重合体フィルム（シート）であるときには、この重合体フィルムは、無配向であってもよく一軸または二軸に延伸されていてもよい。これらの基材は用途、被包装物により適宜選択することができる。たとえば被包装物が腐食しやすい食品である場合には、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、ポリエステルなどの、透明性、剛性、ガス透過抵抗性の優れた樹脂を用いることができる。被包装物が菓子あるいは繊維包装などである場合には、透明性、剛性、水透過抵抗性の良好なポリプロピレンなどを用いることが好ましい。

【0 2 3 3】

押出ラミ成形体は、例えばエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を、基材上にT-ダイで押出コーティングする方法により製造することができる。

【0 2 3 4】

また上記のように基材上にエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を押出コーティングする際には、基材に直接エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を押出コーティングしてもよく、また基材と該エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）との接着力を高めるために、基材に予め公知の方法、例えば有機チタン系、ポリエチレンイミン系、イソシアネート系などのアンカーコート剤を塗布したり、あるいは接着性ポリオレフィン、高圧法ポリエチレンなどの下貼樹脂層を設けた後にエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を押出コーティングしてもよい。

#### 【 0 2 3 5 】

基材上にエチレン（共）重合体（i）もしくは下貼樹脂を押出コーティングする際の加工温度（T-ダイ下の樹脂温度）は、基材とエチレン（共）重合体（A）もしくはエチレン（共）重合体組成物（C-1）間、または基材と下貼樹脂（接着性ポリオレフィン、高圧法ポリエチレンなど）間、下貼樹脂とエチレン（共）重合体（A）もしくはエチレン（共）重合体組成物（C-1）間の接着性およびラミネート製品のヒートシール性、生産性を考慮して決められるが、好ましくは230～330℃であり、より好ましくは280～320℃さらに好ましくは285～305℃である。

#### 【 0 2 3 6 】

また基材と基材に接する樹脂（下貼樹脂またはエチレン（共）重合体（A）もしくはエチレン（共）重合体組成物（C-1））間の接着性を確保するために、T-ダイから押出した樹脂の溶融膜にオゾンを吹きかけて膜の表面を強制酸化することも有効である。

#### 【 0 2 3 7 】

押出コーティングは、好ましくは20～300 m/分、より好ましくは40～200 m/分の加工速度で行われる。

このような押出ラミ成形体は、各種包装袋、例えば液体スープ、漬物、糸こんにゃくなどの水物包装袋；みそ、ジャムなどのペースト状物包装袋；砂糖、小麦粉、ふりかけなどの粉末物包装袋；医薬錠剤、顆粒包装袋用途に好適である。

【 0 2 3 8 】

押出成形体

押出成形体としては、パイプ成形体、異形押出成形体、電線被覆成形体などが挙げられる。

【 0 2 3 9 】

本発明のエチレン（共）重合体（A）は、容易に押し出すことが可能で、熔融時の形状保持性が高いことから、押出成形性に優れる点で押出成形体の成形に好適である。

【 0 2 4 0 】

エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）から押出成形体を製造する際には、従来公知の押出装置および成形条件を採用することができ、たとえば単軸スクリュウ押出機、混練押出機、ラム押出機、ギヤ押出機などを用いて、熔融したエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）をダイなどから押出すことによりシートまたはフィルム（未延伸）などに成形することができる。

【 0 2 4 1 】

押出成形体としては、ガス、上下水道、給湯管等の各種パイプ、電線等の各種被覆、光ファイバーケーブル用スペーサーなどが挙げられる。

発泡成形体

本発明のエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）は、メルトテンションが大きいことから発泡性に優れ、均一でかつ高い発泡倍率の発泡体を得ることができる点で発泡成形体の成形に好適である。

【 0 2 4 2 】

発泡成形体は、上記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）と、発泡剤とを混合し、加熱または減圧して、発泡剤のガス化または分解ガスの発生などにより、樹脂成形体中に気泡を生じさせることにより製造される。

【 0 2 4 3 】

本発明に係るエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物



(C-1) からなる発泡体の製造方法としては、例えば下記の製造方法が挙げられる。

【 0 2 4 4 】

①押出發泡法

押出機のホッパーにエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を入れ、樹脂の融点付近の温度で押出する際に、押出機の途中に設けられた圧入孔から物理型発泡剤を圧入して、所望の形状の口金から押し出すことにより発泡体を連続的に得ることができる。

【 0 2 4 5 】

物理型発泡剤としては、例えばフロン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの揮発性発泡剤；窒素、空気、水、炭酸ガスなどの無機ガス系発泡剤が挙げられる。また、押出發泡に際し、炭酸カルシウム、タルク、クレー、酸化マグネシウムなどの気泡核形成剤を添加してもよい。

【 0 2 4 6 】

物理型発泡剤の配合割合は、エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）100重量部に対し、通常5～60重量部、好ましくは10～50重量部である。物理型発泡剤の配合割合が少なすぎると、発泡体の発泡性が低下し、逆に、多すぎると、発泡体の強度が低下する。

【 0 2 4 7 】

②熱分解型発泡剤を用いた発泡法

前記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）、アゾジカルボンアミドなどの有機系熱分解型発泡剤、および所望によりその他の添加剤や熱可塑性樹脂を単軸押出機、2軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーミキサー、ロール等の混練装置を用いて、熱分解型発泡剤の分解温度未満の温度で溶融混練して、発泡性樹脂組成物を作成し、これを一般にシート状に成形する。次いで、該シートを発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させると発泡体を得ることができる。

【 0 2 4 8 】

有機系熱分解型発泡剤の配合割合は、前記エチレン（共）重合体（A）または

エチレン（共）重合体組成物（C-1）100重量部に対し、通常1～50重量部、好ましくは4～25重量部である。有機系熱分解型発泡剤の配合割合が少なすぎると、発泡体の発泡性が低下し、逆に、多すぎると、発泡体の強度が低下する。

【0249】

### ③圧力容器中での発泡法

前記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）をプレス機や押出機によりシート状、ブロック状などの形状に成形する。次いで、該成形体を圧力容器内に投入し、物理型発泡剤を十分に樹脂中に溶解させたのち、減圧することにより発泡体を製造することができる。また、該成形体を投入した圧力容器内に、常温で物理型発泡剤を充填してから加圧し、減圧後、取り出して、オイルバス、オープン等で加熱して発泡させることも可能である。

【0250】

本発明では、前記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を予め架橋しておけば、架橋発泡体を得ることもできる。一般的に架橋方法としては樹脂中に混合した過酸化物やジカル発生剤を加熱分解させて架橋させる方法、電離性放射線の照射による架橋、多官能モノマー存在下での電離性放射線照射による架橋およびシラン架橋などが例示できる。

【0251】

このような方法により架橋発泡体を得るには、エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）、有機系熱分解型発泡剤、架橋助剤として多官能モノマーおよび他の配合剤を熱分解型発泡剤の分解温度未満の温度で溶融混練して、シート状に成形する。得られた発泡性樹脂組成物シートに電離性放射線を所定量照射して架橋させた後、架橋シートを発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させる。電離性放射性としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、電子線等を挙げることができる。また、電離性放射線による照射架橋にかえて、過酸化物架橋やシラン架橋を行うことができる。

【0252】

発泡成形体は、ロッド状、チューブ状、テープ状、シート状などを含む種々の

形状とすることができ、緩衝剤、断熱材、湿布剤の基材、靴底、スポンジ等として用いられる。

【 0 2 5 3 】

射出成形体

本発明のエチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）は、流動性に優れることから高速で射出成形することが可能で、 $[\eta]$ が大きいことから機械強度に優れる点で射出成形体の成形に好適である。

【 0 2 5 4 】

射出成形体は、上記エチレン（共）重合体（A）またはエチレン（共）重合体組成物（C-1）を射出成形して得られる。射出成形法としては、通常行われている射出成形法であれば特に制限なく用いることができる。

【 0 2 5 5 】

射出成形体としては、日用雑貨品、自動車部品等が挙げられる。

グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）

グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）は、エチレン（共）重合体（A）が極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

【 0 2 5 6 】

このようなグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）は、ラジカル開始剤の存在下、上記エチレン（共）重合体（A）と、後述するような極性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

【 0 2 5 7 】

極性モノマーとしては、水酸基含有エチレン性不飽和化合物、アミノ基含有エチレン性不飽和化合物、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸またはその誘導体、ビニルエステル化合物、塩化ビニルなどが挙げられる。

【 0 2 5 8 】

具体的には、水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）

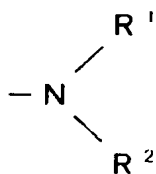
アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、テトラメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-(6-ヒドロキシヘキサノイルオキシ)エチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル；10-ウンデセン-1-オール、1-オクテン-3-オール、2-メタノールノルボルネン、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、N-メチロールアクリルアミド、2-(メタ)アクロイルオキシエチルアシッドフォスフェート、グリセリンモノア릴エーテル、ア릴アルコール、アリロキシエタノール、2-ブテン-1,4-ジオール、グリセリンモノアルコールなどが挙げられる。

## 【0259】

アミノ基含有エチレン性不飽和化合物は、エチレン性二重結合とアミノ基を有する化合物であり、このような化合物としては、次式で表わされるアミノ基または置換アミノ基を少なくとも1種類有するビニル系単量体を挙げることができる。

## 【0260】

## 【化19】



## 【0261】

式中、 $\text{R}^1$  は水素原子、メチル基またはエチル基であり、 $\text{R}^2$  は、水素原子、炭素原子数1～12、好ましくは炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数6～12、好ましくは6～8のシクロアルキル基である。なお上記のアルキル基、シクロアルキル基は、さらに置換基を有してもよい。

## 【0262】

このようなアミノ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、(メ

タ) アクリル酸アミノエチル、(メタ) アクリル酸プロピルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸フェニルアミノエチルおよびメタクリル酸シクロヘキシルアミノエチルなどのアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルエステル系誘導体類；N-ビニルジエチルアミンおよびN-アセチルビニルアミンなどのビニルアミン系誘導体類；アリルアミン、メタクリルアミン、N-メチルアクリルアミン、N,N-ジメチルアクリルアミド、およびN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアリルアミン系誘導体；アクリルアミドおよびN-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系誘導体；p-アミノスチレンなどのアミノスチレン類；6-アミノヘキシルコハク酸イミド、2-アミノエチルコハク酸イミドなどが用いられる。

# 【0263】

エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物は、1分子中に重合可能な不飽和結合およびエポキシ基を少なくとも1個以上有するモノマーであり、このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物としては、具体的には、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、マレイン酸のモノおよびジグリシジルエステル、フマル酸のモノおよびジグリシジルエステル、クロトン酸のモノおよびジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸のモノおよびジグリシジルエステル、イタコン酸のモノおよびグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノおよびジグリシジルエステル、シトラコン酸のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸 (ナジック酸<sup>TM</sup>) のモノおよびジグリシジルエステル、エンド-シス-ビスクロ [2.2.1] ヘプト-5-エン-2-メチル-2,3-ジカルボン酸 (メチルナジック酸<sup>TM</sup>) のモノおよびジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノおよびグリシジルエステルなどのジカルボン酸モノおよびアルキルグリシジルエステル (モノグリシジルエステルの場合のアルキル基の炭素原子数1~12)、p-スチレンカルボン酸のアルキルグリシジルエステル、アリルグリシジエーテル、2-メチルアリルグリシジエーテル、スチレン-p-グリシジエーテル、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシドなど

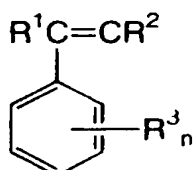
を例示することができる。

【0 2 6 4】

芳香族ビニル化合物としては、例えば下記式で表される化合物が挙げられる。

【0 2 6 5】

【化 2 0】



【0 2 6 6】

上記式において、 $R^1$  および  $R^2$  は、互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数 1～3 のアルキル基を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基が挙げられる。また、 $R^3$  は炭素原子数 1～3 の炭化水素基またはハロゲン原子を示し、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基およびイソプロピル基ならびに塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などが挙げられる。また、 $n$  は通常は 0～5、好ましくは 1～5 の整数を示す。

【0 2 6 7】

芳香族ビニル化合物の具体的な例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、 $m$ -クロロスチレン、 $p$ -クロロメチルスチレンなどの上記式で表される化合物、および 4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、5-エチル-2-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-イソプロペニルピリジン、2-ビニルキノリン、3-ビニルイソキノリン、 $N$ -ビニルカルバゾール、 $N$ -ビニルピロリドンなどが挙げられる。

【0 2 6 8】

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ノルボルネンジカルボン酸、ビシクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジ

カルボン酸などの不飽和カルボン酸、またはこれらの酸無水物またはこれらの誘導体（例えば酸ハライド、アミド、イミド、エステルなど）が挙げられる。具体的な化合物の例としては、塩化マレニル、マレニルイミド、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジメチル、シトラコン酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジメチル、ビスクロ [2,2,1] ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸ジメチル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、メタクリル酸アミノエチルおよびメタクリル酸アミノプロピルなどが挙げられる。これらの中では、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、メタクリル酸アミノプロピルが好ましい。

## 【 0 2 6 9 】

ビニルエステル化合物の例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、*n*-酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、パーサティック酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、*p*-*t*-ブチル安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルなどが挙げられる。

## 【 0 2 7 0 】

上記極性モノマーは、エチレン（共）重合体（A）100重量部に対して、通常は、1～100重量部、好ましくは5～80重量部の量で使用される。

ラジカル開始剤としては、有機過酸化物あるいはアゾ化合物などを挙げる事ができる。有機過酸化物の具体的な例としては、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バラレート、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカ

ノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイドおよび2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、*m*-トルイルパーオキサイドなどを挙げることができる。また、アゾ化合物としてはアゾイソブチロニトリル、ジメチルアゾイソブチロニトリルなどを挙げることができる。

#### 【0271】

このようなラジカル開始剤は、上記エチレン（共）重合体（A）100重量部に対して、一般には、0.001～10重量部の量で使用されることが望ましい。

#### 【0272】

ラジカル開始剤は、そのままエチレン（共）重合体（A）および極性モノマーと混合して使用することもできるが、このラジカル開始剤を少量の有機溶媒に溶解して使用することもできる。ここで使用される有機溶媒としては、ラジカル開始剤を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素溶媒；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナンおよびデカンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンおよびデカヒドロナフタレンのような脂環族炭化水素系溶媒；クロルベンゼン、ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素およびテトラクロルエチレンなどの塩素化炭化水素；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノールおよび*tert*-ブタノールなどのアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒；酢酸エチルおよびジメチルフタレートなどのエステル系溶媒；ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、テトラヒドロフランおよびジオキシアニソールのようなエーテル系溶媒を挙げることができる。

#### 【0273】

また本発明において、エチレン（共）重合体（A）をグラフト変性するに際して、還元性物質を用いてもよい。還元性物質は、得られるグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）におけるグラフト量を向上させる作用を有する。



## 【 0 2 7 4 】

還元性物質としては、鉄 (II) イオン、クロムイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、パラジウムイオン、亜硫酸塩、ヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどのほか、 $-SH$ 、 $SO_3H$ 、 $-NHNH_2$ 、 $-COCH(OH)-$  などの基を含む化合物が挙げられる。

## 【 0 2 7 5 】

このような還元性物質としては、具体的には、塩化第一鉄、重クロム酸カリウム、塩化コバルト、ナフテン酸コバルト、塩化パラジウム、エタノールアミン、ジエタノールアミン、 $N,N$ -ジメチルアニリン、ヒドラジン、エチルメルカプタン、ベンゼンスルホン酸、 $p$ -トルエンスルホン酸などが挙げられる。

## 【 0 2 7 6 】

上記の還元性物質は、上記のエチレン (共) 重合体 (A) 100 重量部に対して、通常は、0.001~5 重量部、好ましくは 0.1~3 重量部の量で使用される。

## 【 0 2 7 7 】

エチレン (共) 重合体 (A) のグラフト変性は、従来公知の方法で行うことができ、例えばエチレン (共) 重合体 (A) を有機溶媒に溶解し、次いで極性モノマーおよびラジカル開始剤などを溶液に加え、70~200℃、好ましくは 80~190℃の温度で、0.5~15 時間、好ましくは 1~10 時間反応させることにより行われる。

## 【 0 2 7 8 】

エチレン (共) 重合体 (A) をグラフト変性する際に用いられる有機溶媒は、エチレン (共) 重合体 (A) を溶解し得る有機溶媒であれば特に限定することなく使用することができる。

## 【 0 2 7 9 】

このような有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

## 【 0 2 8 0 】

また、押出機などを使用して、無溶媒で、エチレン（共）重合体（A）と極性モノマーとを反応させて、グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）を製造することができる。反応温度は、通常エチレン（共）重合体（A）の融点以上、具体的には120～250℃の範囲である。このような温度条件下における反応時間は、通常0.5～10分間である。

#### 【0281】

このようにして調製されたグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1～50重量%、好ましくは0.2～30重量%の範囲内にある。

#### 【0282】

グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）は、極性の高い素材との接着に優れ、しかも $[\eta]$ が大きいことから機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

#### 【0283】

##### グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）

本発明に係るグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）は、上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）と、未変性の他の重合体（D）とからなる。他の重合体（D）としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン重合体、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、1-ブテン重合体などのポリオレフィン、およびポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリスチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂が挙げられ、これらのなかでは、エチレン（共）重合体（D-1）が好ましい。このエチレン（共）重合体（D-1）には、上記エチレン（共）重合体（A）が含まれる。

#### 【0284】

エチレン（共）重合体（D-1）は、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。炭素原子数が3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、上記と同様のものが挙げられる。

## 【0285】

上記エチレン（共）重合体（D-1）がエチレンと $\alpha$ -オレフィンの共重合体である場合におけるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのモル比（エチレン/ $\alpha$ -オレフィン）は、 $\alpha$ -オレフィンの種類によっても異なるが、一般に1/99～99/1、好ましくは50/50～95/5である。上記モル比は、 $\alpha$ -オレフィンがプロピレンである場合には、50/50～90/10であることが好ましく、 $\alpha$ -オレフィンが炭素原子数4以上の $\alpha$ -オレフィンである場合には80/20～95/5であることが好ましい。

## 【0286】

エチレン（共）重合体（D-1）は、135℃、デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.4～7 dl/g、好ましくは0.5～5 dl/gの範囲であることが望ましい。

## 【0287】

なお、エチレン（共）重合体（D-1）は、エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される繰り返し単位の他に、エチレンまたは $\alpha$ -オレフィンと重合可能な他の化合物から誘導される繰り返し単位を有していてもよい。

## 【0288】

このような他の化合物としては、例えば上記のような鎖状ポリエン化合物、環状ポリエン化合物などのポリエン化合物、および環状モノエン化合物が挙げられる。

## 【0289】

さらにエチレン（共）重合体（D-1）は、スチレン、置換スチレンから誘導される構成単位を含んでいてもよい。このような他の化合物成分は、単独であるいは組み合わせて用いることができる。また、このような他の化合物成分の含有量は、通常は1～20モル%、好ましくは2～15モル%である。

## 【0290】

エチレン（共）重合体（D-1）としては、エチレンの単独重合体、またはエチレンと炭素原子数3～8の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体が好ましい。

エチレン（共）重合体（D-1）のうち、エチレン（共）重合体（A）以外の重

合体は、エチレンを従来公知の方法で単独重合するか、またはエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを従来公知の方法で共重合することにより得られる。この重合反応は、気相（気相法）で行うこともできるし、また液相（液相法）で行うこともできる。

#### 【0291】

エチレン（共）重合体組成物（C-2）において、グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）と他の重合体（D）との重量比（A-1：D）は、1：99～99：1、好ましくは10：90～90：10の範囲であることが望ましい。

#### 【0292】

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などの添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

#### 【0293】

グラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）は、公知の方法を利用して製造することができ、グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）と他の重合体、好ましくはエチレン（共）重合体（D-1）、および所望により添加される他成分とを用い、例えば上記エチレン（共）重合体組成物（C-1）と同様の方法で製造することができる。

#### 【0294】

上記のようなグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）は、極性の高い素材との接着性に優れ、機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

#### 【0295】

上記のようなグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）およびグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）は、通常のプレス成形、空冷インフレーション成形、空冷2段冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、ターダイフィルム成形、水冷インフレーション成形などで加工することにより、フィルムを得ることができる。このようにして成形されたフィルムは、透明性、機

械的強度に優れ、通常のLLDPEの特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性、良ブロッキング性などを有している。

## 【0296】

本発明のグラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）およびグラフト変性エチレン（共）重合体組成物（C-2）を成形することにより得られるフィルムは、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋などの各種包装用フィルムや農業用資材などに好適である。また、ナイロン、ポリエステル、金属箔などに対する接着性に優れるため、これらの基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

## 【0297】

エチレン（共）重合体組成物（C-3）

本発明に係るエチレン（共）重合体組成物（C-3）は、エチレン（共）重合体（A）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E）とからなる。

## 【0298】

グラフト変性エチレン（共）重合体は、上記エチレン（共）重合体（B-1）が、極性モノマーでグラフト変性されてなる変性重合体である。

グラフト変性エチレン（共）重合体（E）は、エチレン（共）重合体（B-1）を用いて上記グラフト変性エチレン（共）重合体（A-1）と同様の方法で製造することができる。

## 【0299】

このようにして調製されたグラフト変性エチレン（共）重合体（E）中における極性モノマーから誘導されるグラフト基のグラフト量は、通常は0.1～50重量%、好ましくは0.2～30重量%の範囲内にある。

## 【0300】

エチレン（共）重合体組成物（C-3）において、エチレン（共）重合体（A）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E）との重量比（A：E）は、1：99～99：1、好ましくは10：90～90：10の範囲であることが望ましい。

## 【0301】

エチレン（共）重合体組成物（C-3）は、本発明の目的を損なわない範囲で、

耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤などの添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

#### 【0302】

エチレン（共）重合体組成物（C-3）は、公知の方法を利用して製造することができ、エチレン（共）重合体（A）とグラフト変性エチレン（共）重合体（E）、および所望により添加される他成分とを用い、例えば上記エチレン（共）重合体組成物（C-1）と同様の方法で製造することができる。

#### 【0303】

上記のようなエチレン（共）重合体組成物（C-3）は、通常のパレス成形、空冷インフレーション成形、空冷2段階冷却インフレーション成形、高速インフレーション成形、T-ダイフィルム成形、水冷インフレーション成形などで加工することにより、フィルムを得ることができる。このようにして成形されたフィルムは、透明性、機械的強度に優れ、通常のパレス成形の特徴であるヒートシール性、ホットタック性、耐熱性、良ブロッキング性などを有している。

#### 【0304】

エチレン（共）重合体組成物（C-3）を成形することにより得られるフィルムは、規格袋、砂糖袋、油物包装袋、水物包装袋などの各種包装用フィルムや農業用資材などに好適である。また、ナイロン、ポリエステル、金属箔などに対する接着性に優れるため、これらの基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

#### 【0305】

エチレン（共）重合体組成物（C-3）は、極性の高い材料との接着性に優れており、機械強度に優れ、また各種成形性に優れるという特徴を有する。

#### 【0306】

##### 【発明の効果】

本発明に係るエチレン（共）重合体およびエチレン（共）重合体組成物は、成形性に優れ、機械的特性に優れた成形体を得られる。

#### 【0307】

本発明に係るエチレン（共）重合体またはエチレン（共）重合体組成物からなる成形体は、機械的特性に優れている。

【0308】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0309】

なお、本実施例において極限粘度  $[\eta]$  は、135℃デカリン中で測定した。

また合成例で得られた化合物の構造は、270MHz  $^1\text{H}$ -NMR（日本電子GSH-270）、FD-質量分析（日本電子SX-102A）等を用いて決定した。

【0310】

【合成例1】

十分に乾燥、アルゴン置換した500mlの反応器に、2-tert-ブチルフェノール7.51g（50mmol）とTHF（テトラヒドロフラン）54mlを仕込み、0℃にてエチルマグネシウムブロミド18.53ml（エーテル溶液、3.0N、55.6mmol）を15分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で1時間攪拌した。トルエン180mlを加え、100℃に加熱し、エーテルとTHFとの混合溶液を約40ml留去することで白濁スラリーとした。室温まで冷却後、パラホルムアルデヒド3.75g（125mmol）およびトリエチルアミン10.45ml（75mmol）を添加し、88℃にて1時間攪拌した。室温まで放冷後、10%塩酸にてクエンチし、有機層を濃縮してシリカゲルカラムにより精製することで、3-t-ブチルサリチルアルデヒド6.22g（収率70%）を得た。

【0311】

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ): 1.42(s,9H) 6.94(t,1H) 7.25-7.54(m,2H) 9.86(s,1H) 11.79(s,1H)

十分に窒素置換した200mlの反応器にエタノール80ml、n-オクタデシルアミン6.06g（22.5mmol）および3-t-ブチルサリチルアルデヒド2

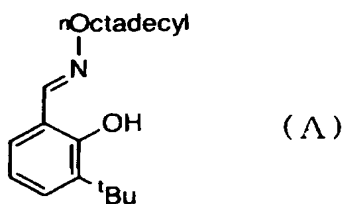
.84 g (15.0 mmol) を装入し、酢酸を少量添加し、室温で24時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒を除去し、下記式 (A) で示される黄色結晶の化合物 4.56 g (収率 70.7%) を得た。

【0312】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 0.89(t, 3H) 1.26(s, 30H) 1.44(s, 9H) 1.53-1.75(m, 2H) 3.57(t, 2H) 6.79(t, 1H) 7.08-7.11(dd, 1H) 7.26-7.32(dd, 1H) 8.32(s, 1H) 14.22(1H)

【0313】

【化21】



【0314】

十分に乾燥、アルゴン置換した 100 ml の反応器に、化合物 (A) 0.86 g (2.0 mmol) とエーテル 20 ml を仕込み、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却し攪拌した。これに n-ブチルリチウム 1.43 ml (n-ヘキサン溶液、1.54 M、2.2 mmol) を 10 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で4時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を  $-78^\circ\text{C}$  に冷却した  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  錯体 0.38 g (1.0 mmol) の THF 20 ml 溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で15時間攪拌した後、反応液を溶媒留去した。得られた固体をエーテル/ヘキサンで再結晶することにより、下記式 (1) で示される鮮黄色結晶の化合物を 0.220 g (収率 21.6%) 得た。

【0315】

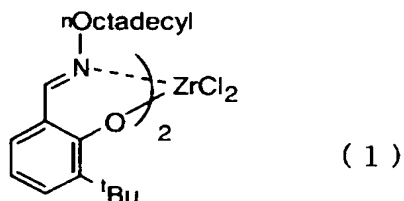
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 0.88(t, 6H) 1.25(s, 78H) 1.57(s, 4H) 3.59(t, 4H) 6.92(t, 2H) 7.20-7.26(dd, 2H) 7.55-7.62(dd, 2H) 8.15(s, 1H)

FD-質量分析 : 1018

【0316】



## 【化 2 2】



## 【 0 3 1 7】

## 【合成例 2】

十分に乾燥、窒素置換した 1 リットルの反応器に、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール 9.68 g (58.93 mmol) と THF 100 ml を仕込み、0℃にてエチルマグネシウムブロミド 23.00 ml (エーテル溶液、3.0 N、69.00 mmol) を 30 分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 1 時間攪拌した。トルエン 100 ml を加え、95℃に加熱し、エーテル/THF の混合溶液を留去することで白濁スラリーとした。室温まで冷却後、トルエン 100 ml、パラホルムアルデヒド 4.50 g (149.90 mmol) およびトリエチルアミン 12.50 ml (89.93 mmol) を添加し、95℃にて 2 時間攪拌した。室温まで放冷後、1 N 塩酸 300 ml にてクエンチし、有機層を濃縮してシリカゲルカラムにより精製することで、3-t-ブチル-5-メチルサリチルアルデヒド 7.36 g (収率 65%) を得た。

## 【 0 3 1 8】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 1.41(s, 9H) 2.32(s, 3H) 7.19(d, 1H) 7.33(d, 1H) 9.83(s, 1H) 11.60(s, 1H)

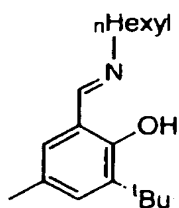
十分に窒素置換した 200 ml の反応器にエタノール 50 ml、n-ヘキシルアミン 1.52 g (15.02 mmol) および 3-t-ブチル-5-メチルサリチルアルデヒド 2.86 g (14.90 mmol) を装入し、室温で 24 時間攪拌を続けた。反応液を減圧濃縮して溶媒を除去することにより、下記式 (B) で示される黄色液体の化合物 4.14 g (収率 100%) を得た。

## 【 0 3 1 9】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 0.89(t, 3H) 1.25-1.43(m, 4H) 1.43(s, 9H) 1.60-1.77(m, 2H) 2.28(s, 3H) 3.56(t, 2H) 6.89(s, 1H) 7.11(d, 1H) 8.27(s, 1H) 13.94(s, 1H)

【0320】

【化23】



(B)

【0321】

十分に乾燥、アルゴン置換した300mlの反応器に、化合物(B)4.16g(15.10mmol)とエーテル70mlを仕込み、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し攪拌した。これにn-ブチルリチウム9.40ml(n-ヘキサン溶液、1.60M、15.04mmol)を30分かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で4時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯体2.85g(7.56mmol)のTHF80ml溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で15時間攪拌した後、反応液を溶媒留去した。得られた固体をエーテル50ml、塩化メチレン200mlで洗浄したのち、ろ液を濃縮し、再度エーテル20mlで洗浄することにより、下記式(2)で示される黄色粉末の化合物を4.30g(収率80%)得た。

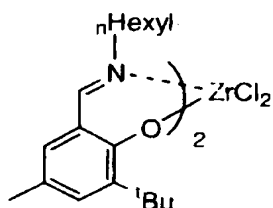
【0322】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 0.74-1.54(m,18H) 1.55(s,18H) 2.31(s,6H) 3.37-3.68(m,4H) 6.99(s,2H) 7.36(s,2H) 8.09(s,2H)

FD-質量分析: 710

【0323】

【化24】



(2)

【0324】

## 【合成例3】

十分に乾燥、窒素置換した200mlの反応器に、パラクレゾール34.15g (316.0mmol)、アンバーリスト-15E 2.50g、トルエン20mlを仕込み、80℃にて4-クミルフェノール14.40g (105.0mmol)のトルエン30ml溶液を滴下し、17時間攪拌した。室温まで冷却後ヘキサンで洗いながらろ過した後、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、2-クミル-4-メチルフェノール10.52g (44%)を得た。

【0325】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.75(s,6H) 2.40(s,3H) 7.10-7.30(m,8H) 11.17(s,1H)

十分に窒素置換した500mlの反応器にエチルマグネシウムブロミド21.0ml (エーテル溶液、3.0N、63.1mmol)とTHF40mlを仕込み、0℃にて2-クミル-4-メチルフェノール13.61g (60.1mmol)のTHF20ml溶液を1時間かけて滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で30分攪拌した。トルエン220mlを加えた後、100℃に加熱し、エーテル/THFの混合溶液を約50ml留去することで白濁スラリーとした。24℃まで冷却後、パラホルムアルデヒド4.37g (145.5mmol)およびトリエチルアミン12.0ml (86.0mmol)を添加し、90℃にて1時間攪拌した。室温まで放冷後、18%塩酸42mlにてクエンチし、有機層を濃縮した後、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、3-クミル-5-メチルサリチルアルデヒド14.13g (収率92%)を得た。

【0326】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 1.75(s,6H) 2.40(s,3H) 7.10-7.42(m,7H) 8.55(s,1H) 13.18(s,1H)

十分に窒素置換した100mlの反応器にエタノール40ml、n-ヘキシルアミン1.82g (18.0mmol)および3-クミル-5-メチルサリチルアルデヒド3.81g (15.0mmol)を装入し、室温で3時間攪拌を続けた。反応液

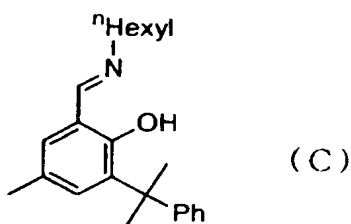
を減圧濃縮して溶媒を除去し、得られた液体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することにより、下記式 (C) で示される化合物 3.97 g (収率 78%) を得た。

【0327】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 0.85(t, 3H) 1.27(s, 6H) 1.52-1.70(m, 2H) 1.71(s, 6H) 2.34(s, 3H) 3.45(t, 2H) 6.92-7.35(7H) 8.22(s, 1H) 13.49(s, 1H)

【0328】

【化25】



【0329】

十分に乾燥し、アルゴン置換した 5.0 ml の反応器に、化合物 (C) 1.01 g (3.00 mmol) とエーテル 30 ml を仕込み、 $-78^\circ\text{C}$  に冷却し、攪拌した。これに n-ブチルリチウム 2.20 ml (n-ヘキサン溶液、1.57 M、3.45 mmol) をゆっくり滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で 4 時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を  $-78^\circ\text{C}$  に冷却した  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  錯体 0.622 g (1.65 mmol) の THF 30 ml 溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で 15 時間攪拌した後、反応液を溶媒留去した。得られた固体にエーテル 20 ml を加え、スラリーとした後、エーテル 10 ml で洗浄しながらろ過した。ろ液を濃縮し、再度ヘキサン/エーテルで洗浄することにより下記式 (3) で示される淡黄色粉末の化合物を 0.53 g (収率 42%) 得た。

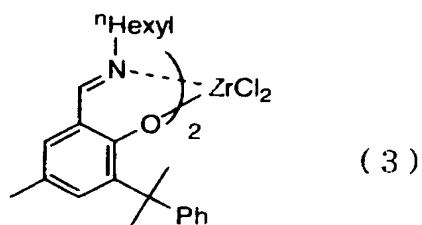
【0330】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 0.50-2.00(m, 34H) 2.25-2.45(m, 6H) 2.50-2.75(m, 4H) 6.90-7.55(m, 14H) 8.85(s, 2H)

FD-質量分析 : 832

【0331】

【化26】



【0332】

【合成例4】

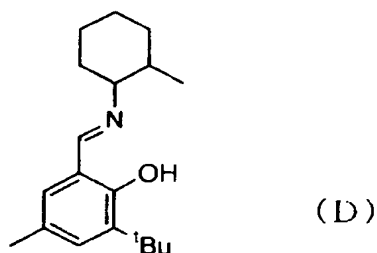
十分に窒素置換した100mlの反応器にエタノール30ml、2-メチルシクロヘキシルアミン1.72g (15.19mmol) および3-*t*-ブチル-5-メトキシサリチルアルデヒド2.64g (12.68mmol)を装入し、室温で24時間攪拌を続けた。析出した固体をろ過にて分別し、エタノールで洗浄した後、減圧乾燥することにより、下記式(D)で示される黄色粉末の化合物2.82g (収率73%)を得た。

【0333】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$  : 0.93-1.86(m, 11H) 1.43(s, 9H) 3.42(d, 2H) 3.77(s, 3H) 6.60(d, 1H) 6.96(d, 1H) 8.25(s, 1H) 13.71(bs, 1H)

【0334】

【化27】



【0335】

十分に乾燥、アルゴン置換した100mlの反応器に、化合物(D)0.91g (3.00mmol)とエーテル20mlを仕込み、 $-78^\circ\text{C}$ に冷却し攪拌した。これに*n*-ブチルリチウム2.10ml (*n*-ヘキサン溶液、1.60M、3.3

6 mmol) をゆっくり滴下し、その後ゆっくりと室温まで昇温し、室温で2時間攪拌を続け、リチウム塩溶液を調製した。この溶液を $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ 錯体0.57 g (1.51 mmol) のTHF 20 ml 溶液に滴下した。滴下終了後、ゆっくりと室温まで昇温しながら攪拌を続けた。さらに室温で15時間攪拌した後、反応液を溶媒留去した。得られた固体をエーテル10 ml、塩化メチレン60 ml で洗浄したのち、ろ液を濃縮し、再度エーテル/ヘキサンで洗浄することにより、下記式(4)で示される黄色粉末の化合物を0.54 g (収率46%) 得た。

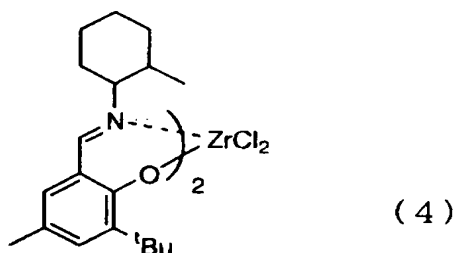
【0336】

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 0.53-1.85(m, 22H) 1.55(s, 18H) 3.22-3.40(m, 4H) 3.80(s, 6H) 6.64-6.67(m, 2H) 7.10-7.26(m, 2H) 7.96(s, 2H)

FD-質量分析: 766

【0337】

【化28】



【0338】

【実施例1】

充分に窒素置換したステンレス製1リットルオートクレーブにヘプタン500 ml を装入し、 $50^{\circ}\text{C}$ にして、エチレンで液相および気相を飽和させた。その後、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で1.25 mmol、化合物(1)を0.0002 mmol 加え、エチレン圧力8 kg/cm<sup>2</sup>-G にて15分間重合を行った。

【0339】

得られたポリマー懸濁液を少量の塩酸を含む大量のアセトン:メタノール=1:1に加えてポリマーを析出させ、グラスフィルターで濾過し、溶媒を除いた後

、メタノールで洗浄した。ポリマーを80℃にて10時間減圧乾燥した後、28.8gのポリエチレンを得た。得られたポリエチレンの極限粘度は0.28 dl/gであった。

【0340】

【実施例2】

〔固体触媒成分の調製〕

200℃で3時間乾燥したシリカ8.5kgを33リットルのトルエンで懸濁状にした後、メチルアルミノキサン溶液 ( $Al = 1.42$  モル/リットル) 82.7リットルを30分で滴下した。次いで1.5時間かけて115℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーション法によって除去した。得られた固体触媒成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンで再懸濁化して固体触媒成分(a)を得た(全容積150リットル)。

【0341】

このようにして得られた固体触媒成分(a)の懸濁液33mlを200mlのガラス製フラスコへ移し、更にトルエン42mlと化合物(2)のトルエン溶液 ( $0.002$  mmol/ml) 25mlとを加え、室温で2時間攪拌した。この懸濁液をヘキサン50mlで2回洗浄し、ヘキサンを加えて50mlの懸濁液として固体触媒成分(b)を得た。

【0342】

〔重合〕

十分に窒素置換したステンレス製1リットルオートクレーブに、ヘプタン0.5リットルを装入し、80℃にしてエチレンで気相と液相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム0.5mmol、固体触媒成分(b)を、含有するZr原子に換算して0.0043mmol加え、エチレン圧力8kg/cm<sup>2</sup>Gにて40分間重合を行った。

【0343】

得られたポリマー懸濁液をガラスフィルターでろ過し、ヘキサン500mlで2回洗浄し、80℃にて10時間減圧乾燥した。得られたポリエチレンは126

.7 g であり、極限粘度は 0.59 dl/g であった。物性を表 1 に示す。

【0344】

【実施例 3】

実施例 2 において化合物 (2) に代えて化合物 (3) を用い、添加量を 0.0075 mmol とし、重合時間を 1 時間としたこと以外は実施例 2 と同様にして重合を行った。得られたポリエチレンは 146.1 g であり、極限粘度は 0.39 dl/g であった。物性を表 1 に示す。

【0345】

【実施例 4】

実施例 2 において、化合物 (2) を化合物 (4) に代え、添加量を 0.0015 mmol に、重合時間を 1 時間に変え、系内に水素とエチレンとの混合ガス（水素／エチレン圧力比 = 0.382）を供給しながら、全圧を 8 kg/cm<sup>2</sup>G に保持したこと以外は実施例 2 と同様にして触媒の調製および重合を行った。得られたポリエチレンは 33.3 g であり、 $[\eta]$  は 0.82 dl/g であった。物性を表 1 に示す。

【0346】

【実施例 5～7】

エチレンと水素との圧力を変更したこと以外は実施例 4 と同様にして、ポリエチレンを得た。物性を表 1 に示す。

【0347】

【実施例 8】

実施例 2 で化合物 (2) を化合物 (4) に代え、添加量を 0.001 mmol 、重合時間を 1 時間と変え、系内に水素とエチレンとの混合ガス（水素／エチレン圧力比 = 0.0429）を供給しながら、全圧を 8 kg/cm<sup>2</sup>G に保持した系内に 1-ヘキセン 40 ml を添加したこと以外実施例 2 と同様にして重合を行った。得られたポリエチレンは 133.3 g であり、 $[\eta]$  は 2.53 dl/g であり、IR により求めた 1-ヘキセンの含量は 0.8 mol % であった。物性を表 1 に示す。

【0348】



## 【実施例 9】

エチレンと水素との圧力を変更し、1-ヘキセンの添加量を変更したこと以外は、実施例 8 と同様にして、ポリエチレンを得た。物性を表 1 に示す。

【0 3 4 9】

## 【実施例 1 0】

十分に窒素置換したステンレス製 2 リットルオートクレープに、ヘキサン 8 0 0 m l を装入し、さらに 1-ブテン 2 0 0 m l を系内に添加した後、8 0 °C にしてエチレンで気相と液相を飽和させた。その後、トリイソブチルアルミニウム 1 . 0 m m o l 、実施例 2 の固体触媒成分の調製において化合物 ( 2 ) に代えて化合物 ( 4 ) を用いたこと以外は同じ方法で調製した固体触媒成分を、Z r 原子に換算して 0 . 0 0 1 m m o l 加え、系内に水素とエチレンとの混合ガス ( 水素 / エチレン圧力比 = 0 . 0 4 5 6 ) を供給しながら、全圧を 1 0 k g / c m <sup>2</sup> G に保持し、その圧力で 1 時間重合を行った。

【0 3 5 0】

得られたポリマー懸濁液をガラスフィルターでろ過し、ヘキサン 5 0 0 m l で 2 回洗浄し、8 0 °C にて 1 0 時間減圧乾燥した。得られたポリエチレンは 1 3 0 . 1 g 、 $[\eta]$  は 2 . 2 0 d l / g であり、I R により求めた 1-ブテンの含量は 1 . 9 6 m o l % であった。物性を表 1 に示す。

【0 3 5 1】

## 【実施例 1 1 ~ 1 2】

エチレンと水素との圧力を変更し、1-ブテンの添加量を変更したこと以外は、実施例 1 0 と同様にして、ポリエチレンを得た。物性を表 1 に示す。

【0 3 5 2】

## 【実施例 1 3】

内容積 2 0 0 リットルの完全攪拌混合型重合槽に、ヘキサンを 5 0 リットル / h 、実施例 4 で用いた固体触媒成分と同じ固体触媒成分を Z r 換算原子に換算して 0 . 2 m m o l / h 、トリエチルアルミニウムを 2 0 m m o l / h 、エチレンを 5 k g / h 、水素を 4 0 N-リットル / h で連続的に供給し、かつ重合槽内の液レベルが一定になるように重合槽内容物を連続的に拔出しながら、重合温度 8 5

℃、反応圧 8.5 kg/cm<sup>2</sup>G、平均滞留時間 2.5 h という条件で重合を行った。重合槽から連続的に抜出された内容物は溶媒分離装置で乾燥して重合体を得た。重合体の分析結果および物性を表 1 に示す。

【0353】

【実施例 14】

表 1 に記載のポリマーが得られるように水素供給量を変更した以外は実施例 13 と同様にして、ポリエチレンを得た。物性を表 1 に示す。

【0354】

【実施例 15】

表 1 に記載のポリマーが得られるようにブテン-1 を 20 kg/h 供給し、エチレン供給量、水素供給量を変更した以外は実施例 13 と同様にして、1,4-共重合体を得た。物性を表 1 に示す。

【0355】

【比較例 1、2】

特許第 821037 号公報などに記載のチーグラ触媒を用い、MFR が表 1 に記載となるように水素とエチレンとの混合ガスを調製した以外は、実施例 4 と同様して重合を行い、エチレン重合体を得た。物性は表 1 に示す。

【0356】

【比較例 3】

メタロセン触媒を用いて製造された線状低密度ポリエチレン（商品名：エポリユー SP2040、三井化学（株）製）の物性を表 1 に示す。

【0357】

【比較例 4】

拘束幾何触媒を用いて製造されたと考えられるポリエチレン（商品名：アフィニティ HF1030、ダウケミカル社製）の物性を表 1 に示す。

【0358】

【表 1】

表 1

コモ/マ-種	コモ/マ-量 mol%	メチル分岐 /1000C	ヘキシル分岐 /1000C	$[\eta]$ dl/g	*1	MFR g/10min	Mw/Mn	TREF *2 $\geq 105^{\circ}\text{C}(\%)$	TREF *3 $\geq 106^{\circ}\text{C}(\%)$	*4 wt%	Tm $^{\circ}\text{C}$	*5	密度 $\text{g}/\text{cm}^{-3}$	テカ可溶 部量 wt%	*6
実施例1	—	0.0	<0.1	<0.1	0.28	—	1.91	—	—	—	—	—	0.984	—	—
実施例2	—	0.0	<0.1	<0.1	0.59	0.54	1.95	—	—	—	—	—	0.982	—	—
実施例3	—	0.0	<0.1	<0.1	0.39	—	1.96	—	—	—	—	—	0.983	—	—
実施例4	—	0.0	<0.1	<0.1	0.82	0.74	3.86	—	—	—	—	—	0.981	—	—
実施例5	—	0.0	<0.1	<0.1	1.70	1.42	3.83	—	—	—	—	—	0.973	—	—
実施例6	—	0.0	<0.1	<0.1	3.30	2.66	3.76	—	—	—	—	—	0.954	—	—
実施例7	—	0.0	<0.1	<0.1	6.56	—	3.66	—	—	—	—	—	0.942	—	—
実施例8	1-ヘキシル	0.8	<0.1	<0.1	2.53	2.15	3.88	—	6.5	5.3	125.3	127.0	0.941	0.06	0.28
実施例9	1-ヘキシル	2.0	<0.1	<0.1	2.23	2.05	3.75	2.2	—	13.8	117.2	119.3	0.929	0.18	0.70
実施例10	1-ブテン	2.0	<0.1	<0.1	2.20	1.92	3.61	2.9	—	14.2	116.8	119.3	0.930	0.15	0.64
実施例11	1-ブテン	1.7	<0.1	<0.1	5.22	—	3.58	4.3	—	12.2	118.2	119.7	0.922	0.09	1.30
実施例12	1-ブテン	3.6	<0.1	<0.1	3.60	3.18	3.78	0.4	—	—	112.6	117.2	0.912	0.24	3.36
実施例13	—	0.0	<0.1	<0.1	1.23	1.10	3.82	—	—	—	—	—	0.975	—	—
実施例14	—	0.0	<0.1	<0.1	2.24	1.92	3.72	—	—	—	—	—	0.964	—	—
実施例15	1-ブテン	1.5	<0.1	<0.1	3.33	2.78	3.78	4.7	—	11.3	117.3	120.0	0.935	0.12	0.43
比較例1	—	0.0	0.6	<0.1	0.70	0.62	2.92	—	—	—	—	—	0.972	—	—
比較例2	—	0.0	0.3	—	1.83	1.72	2.64	—	—	—	—	—	0.965	—	—
比較例3	1-ヘキシル	3.0	0.6	<0.1	1.49	1.42	2.14	0.6	—	—	117.0	118.0	0.920	0.38	1.57
比較例4	1-ブテン	0.7	0.1	3.3	1.39	1.61	2.05	0.2	—	2.8	124.7	128.0	0.941	0.05	0.28

\*1 MFR<1の場合、 $1.85 \times \text{MFR} - 0.192$ の値、MFR $\geq 1$ の場合、 $1.85 \times \text{MFR} - 0.213$ の値\*2 TREFで、 $105^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で溶出する成分量\*3 TREFで、 $106^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で溶出する成分量\*4 PXに対して、 $75^{\circ}\text{C}$ 以下で溶解する成分の、溶出前の共重合体全体に対する割合\*5 コモ/マ-量 $K=0.1 \sim 1.5\text{mol}\%$ の場合： $\leq 135.0-10.0K$  の値コモ/マ-量 $K=1.5 \sim 5.5\text{mol}\%$ の場合： $\leq 121.9-1.3K$  の値コモ/マ-量 $K=5.5 \sim 20\text{mol}\%$ の場合： $\leq 139.7-4.5K$  の値\*6 MFR $\leq 10\text{g}/10\text{分}$ のとき、 $W < 80 \times \exp(-100 \times (d-0.88)) + 0.1$  の値MFR $> 10\text{g}/10\text{分}$ のとき、 $W < 80 \times (\text{MFR}-9)0.26 \times \exp(-100(d-0.88)) + 0.1$  の値

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 成形性に優れ、機械的強度に優れた成形体が得られるエチレン（共）重合体およびその用途を提供すること。

【解決手段】 エチレン（共）重合体は、エチレン単独重合体またはエチレンと炭原子素数 4 ～ 2 0 の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であって、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したメチル分岐が炭素原子 1 0 0 0 個当たり 0.1 個未満であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した  $M_w/M_n$  ( $M_w$  : 重量平均分子量、 $M_n$  : 数平均分子量) が 1.8 以上 4.5 未満である。エチレン（共）重合体の用途には、該（共）重合体と他の重合体とからなる組成物、成形体、該（共）重合体のグラフト変性物などがある。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日	1997年10月 1日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏 名	三井化学株式会社